


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

NEUE FOLGE VII. BAND.



ZEITSCHRIFT

FÜR

CHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG VON

W. LOSSEN UND K. BIRNBAUM
IN HEIDELBERG IN CARLSRUHE

HERAUSGEGEBEN VON

F. BEILSTEIN, R. FITTIG UND H. HÜBNER
IN ST. PETERSBURG IN TÜBINGEN IN GÖTTINGEN.





VIERZEHNTER JAHRGANG — NEUE FOLGE VII. BAND.

LEIPZIG
VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.
1871.

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

VIERZEHNTER JAHRGANG

ODER

DER NEUEN FOLGE BAND VII.

Electro-thermische Methoden zur Analyse und Synthese.

Von E. Mulder und F. C. E. van Embden.

Für viele electrothermo-chemische Experimente kann die Einrichtung noch einfacher sein als früher durch uns angegeben, so z. B. für die Verbrennung von Kohlenstoff, Schwefel u. s. w., die Reduction von Kohlensäure durch Kohlenstoff u. s. w.

Die Figur soll eine dieser Methoden anschaulich machen.

A ist z. B. eine grosse Proberöhre (oder ein Kölbchen), anfangs in einer Quecksilberwanne theilweise mit einem Gase gefüllt. Will man nun z. B. Kohlenstoff verbrennen, so wird oben in eine Glasröhre *B* ein Kupferdraht *m* gesteckt, der durch ein Schälchen von Thon geht, das leicht selbst zu machen ist. Der Kupferdraht *m* ist verbunden mit einem dünnen Platindraht, der um ein Stückchen Kohle gewunden ist (das Schälchen ist überflüssig, wenn der Draht mehrmals um die Kohle gewunden ist), und sich am andern Ende vereinigt mit einem Kupferdraht *n*, der durch das Schälchen geht, und am Rohre *B* befestigt ist oder frei bleibt.

Nachdem das Volum Sauerstoff mit einem Kautschuckring angedeutet ist, wird Röhre *B* in Röhre *A* gebracht, wobei *B* sich mit Quecksilber füllt (nicht so das Schälchen, wovon das Quecksilber beim Neigen von *A* abfällt). Der Draht *n* taucht in das Quecksilber ausserhalb der Röhre *B*. Das Quecksilber steht in Röhre *B* und *A* nahezu auf gleicher Höhe, so auch in *B* und der Wanne. Die eine Electrode taucht man nun in die Wanne, die andere in die Röhre *B*, wodurch der Platindraht anfängt zu glühen, und den Kohlenstoff entzündet.

Zwei Grove'sche Elemente sind ganz hinreichend. Mit mehr Elementen ist man natürlich im Stande eine höhere Temperatur her-

vorzubringen, und kann Dissociationsversuche (z. B. von SO_3-Dampf u. s. w.) anstellen.

Eine andere Methode, jedoch für weniger Experimente anzuwenden, besteht darin, dass man einen Schwimmer, etwa von Thon, anwendet. Bei Verbrennung z. B. von Schwefel, geht durch diesen Schwimmer ein Kupferdraht, der unten umgebogen ist und oben ein kupfernes Schälchen (kann auch von Thon sein) trägt. Auf diesem Schälchen befindet sich ein Stückchen Schwefel, geschmolzen an einem Platindraht, welcher durch eine Oeffnung des Schälchens geht und unten befestigt ist. Das andere Ende des Drahtes ist verbunden mit einem dünnen isolirten Kupferdraht *T*, der durch eine Oeffnung des Schälchens geht, von unten befestigt, und dann durch eine Oeffnung des Schwimmers, von unten ebenfalls befestigt. Ist nun die Röhre in der Quecksilberwanne theilweise mit Sauerstoff gefüllt und der Kautschuckring gestellt, so wird der Schwimmer in die Röhre gebracht und steigt. Die eine Electrode taucht nun in das Quecksilber, die andere wird mit *T* verbunden. Der Platindraht fängt dann an zu glühen und der Schwefel verbrennt ganz ruhig.[1])

Utrecht, 22. Decbr. 1870.

Eine Methode zur quantitativen Analyse und Synthese.

Von E. Mulder.

Ein Beispiel soll das Princip dieser Methode deutlich machen.

Analyse von Chlorwasserstoffgas durch Eisen. Eine hinten zugeschmolzene getheilte Röhre wird in einer Quecksilberwanne theilweise mit dem Gase gefüllt, und das Volum bekannter Weise bestimmt. In diese Röhre (Fig. 1) bringt man einen theilweise durch Glas isolirten Kupferdraht *A*, der am Ende horizontal umgerollt und dann umgebogen ist; weiter einen nicht isolirten Kupferdraht *B* (*B* kann auch isolirt sein und *A* nicht isolirt) von oben vereinigt durch Platindraht mit vielen kleinen Stückchen Eisendraht von verschiedener Länge (um das Zersetzen mit der Hand reguliren zu können, und wenige Elemente zu brauchen). Eine Electrode wird nun verbunden mit *A*, die zweite Electrode mit dem Quecksilber der Wanne (drei Grove'sche Elemente genügen). Kommt *A* in Contact mit dem Eisendraht, so fängt der letztere an zu glühen, und es entsteht Ferrochlorid. Nimmt das Volum nicht mehr ab, so werden *A* und *B* herausgenommen, und das Volum des zurückgebliebenen Wasserstoffs bestimmt.

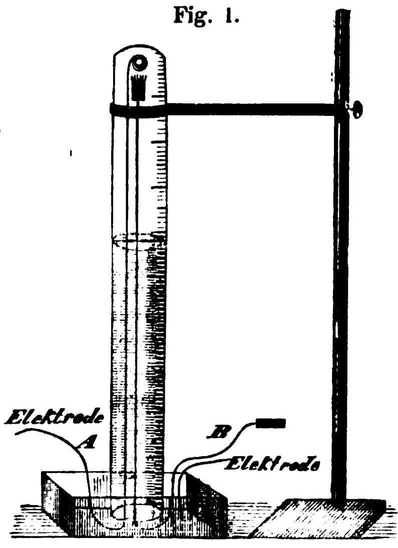
Die Zersetzung kann sehr schnell von Statten gehen, und bildet

---

1) Da bei electrothermo-chemischen Experimenten die Manipulationen einfacher sind, wenn die Dimensionen u. s. w. gut gewählt sind, so theilen wir mit, dass hierzu zweckmässige Herrichtungen (z. B. Röhren mit dickem Platindraht, Quecksilber-Wannen, Schwimmer u. s. w.) zu bekommen sind bei Herrn Mechaniker M. H. Remkes in Utrecht.

einen schönen Vorlesungsversuch, wobei dann eine nicht getheilte Röhre mit einem Ring von Kautschuck angewendet wird, um die Verminderung des Volumens gut anschaulich zu machen.

Fig. 1.



Wie leicht einzusehen, kann *A* (von Platin) von oben durch die Röhre (Fig. 2) angebracht und mit einer Electrode verbunden werden; die zweite Electrode taucht in die Quecksilberwanne, *B* darf dann nicht isolirt sein.

Diesem Princip zufolge (nach Art der Versuche anzuwenden), ist man im Stande zu analysiren (mit Quecksilber, Wasser u. s. w.):

1. Gase, wie Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w. mit Eisen, Kupfer u. s. w.

2. Dämpfe, wie Wasserdampf u. s. w. mit Eisen u. s. w.

3. Gemenge von Gasen, wie Stickstoff und Sauerstoff mit Kupfer (Methode zur Luftanalyse) u. s. w.

Weiter zu synthesiren:

4. Gase, wie Wasserstoff und Sauerstoff u. s. w.

5. Eisen, Kohlenstoff, Schwefel u. s. w. mit Sauerstoff u. s. w.

Auch können Verbrennungen ausgeführt werden mit Sauerstoff, gebunden in gasförmigen Verbindungen, so von:

6. Kohlenstoff, Eisen u. s. w. in Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd u. s. w.

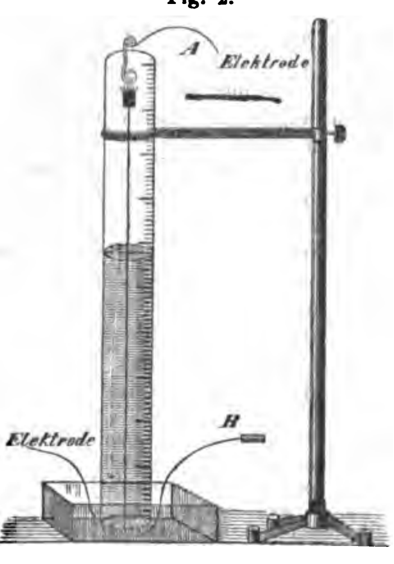
Auch mit Sauerstoff, gebunden in festen Körpern, so von:

7. Gasen, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd u. s. w. durch theilweise oxydirten Eisen-, Kupferdraht (Bleichromat) u. s. w.

Weiter können also oxydirt werden:

8. Dämpfe, wie Alkoholdampf u. s. w. (Methode zur Elementaranalyse).

Fig. 2.



Auch können hiermit Dissociationsversuche ausgeführt werden, mit Platin, Palladium, Iridium, Rhodium u. s. w. von:

9. Gasen, wie Ammoniak u. s. w.
10. Dämpfen, wie Wasserdampf u. s. w.

Zu Vorlesungsversuchen eignet sich die Electrothermo-Chemie sehr gut. Die Handgriffe sind einfach, so auch die Apparate; alles was man braucht, ist in jedem chemischen Laboratorium vorhanden.[1])

Eine ausführliche Beschreibung vieler Versuche soll später gegeben werden.

Ueber die Oxydation der Isobuttersäure.

Von A. Popoff.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 17/5. Nov. 1870.)

Die von Chapman, Markownikoff und Butlerow über die Oxydation einiger Oxysäuren angestellten Beobachtungen und Theorien führen zu dem Gesetz, dass bei diesen Oxydationen diejenigen C-Atome zunächst angegriffen werden, welche bereits theilweise an Sauerstoff gebunden sind; z. B.:

$$\begin{matrix} RROH \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ CO_2H \end{matrix} + O = \begin{matrix} RR \\ \vee \\ CO \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Nun giebt es Isosäuren (eigentlich Para-Isosäuren) in der Fettreihe, welche eine obigen Oxysäuren völlig analoge Constitution besitzen und nur H an Stelle des HO enthalten. Es war zu vermuthen, dass dieselben gegen Oxydationsmittel sich ebenso verhalten wie die Oxysäuren und nur schwerer oxydirbar sein werden, da kein C-Atom durch angelagerte Bestandtheile aufgelockert ist. Der Versuch hat dies hinsichtlich der *Isobuttersäure* bestätigt.

Isobuttersäure, nach Markownikoff's Verfahren dargestellt, wird von einem Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen. Nach 24stündigem Kochen war nur eine ganz unbedeutende Menge CO_2 gebildet worden. Erhitzt man aber überschüssige Isobuttersäure mit einer wässerigen Chromsäurelösung 18—20 Stunden lang auf 140—150°, so entweicht beim Oeffnen der gekühlten Röhren Kohlensäure. Unterwirft man den Röhreninhalt der Destillation, sättigt das Destillat mit Pottasche, um freie Isobuttersäure und möglicherweise gebildete Essigsäure zu entfernen, so erhält

---

1) Es lässt sich denken, wie man später im Stande sein wird, die Oxyhydrogen-Flamme (Sauerstoff und Wasserstoff wie gewöhnlich bereitet) versehen mit einem kleinen Reservoir (an welches dann Eisen-, Kupferdraht u. s. w. gebracht werden kann, auch kleine Reservoirs mit Kupferoxyd, Bleichromat u. s. w.) mittelst einer Ableitungsröhre, durch das Quecksilber, zu Gasen und Dämpfen, in anderen Röhren bringen können wird, wodurch genannte Versuche noch einfacher werden. Einige praktische Schwierigkeiten sind jedoch noch zu überwinden.

man eine Oelschicht, die bei 55—60⁰ siedet und alle Eigenschaften des *Acetons* besitzt. Man hat demnach:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_3.H \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ CO_2H \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} CH_3CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ CO \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Es ist daher anzunehmen, dass alle Isosäuren von obiger Form bei der Oxydation das entsprechende Keton liefern werden, indem das mit dem Carboxyl verbundene C-Atom, das am wenigsten H gebunden enthält, zunächst angegriffen wird.

Zur Kenntniss des Chlor- und Jodacetamids.

Von N. Menschutkin und M. Jermolajew.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 17/5. Nov. 1870.)

Monochloracetamid $C_2H_2ClO.NH_2$. Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man vorsichtig 1 Vol. reinen Chloressigäther[1]) mit $2^1/_2$ Vol. conc. NH_3, ohne das Gemenge zu schütteln. Nach 24 Stunden ist die Aetherschicht in eine feste Krystallmasse verwandelt. Schüttelt man das Gemenge oder wendet man die über 147⁰ siedenden (wahrscheinlich Dichloressig-Aether enthaltenden) Antheile des Chloressigäthers an, so erhält man ein braunes Product. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus der *geringsten* Menge kochenden Wassers, denn beim Concentriren der Mutterlaugen erhält man nur braune Producte und fast kein Amid mehr.

Das analysirte Product krystallisirt in dicken, prismatischen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, namentlich in der Siedehitze. Schmelzpunct 119,5⁰, erstarrt gegen 116⁰. Sublimirt schon beim Erwärmen im Wasserbade sehr leicht in breiten, grossen Nadeln und destillirt in sehr kleinen Mengen, wie es scheint, unzersetzt über. Alkalien und Barytwasser entwickeln beim Erwärmen sehr leicht Ammoniak.

Die *Quecksilber-Verbindung* $2(C_2H_2ClO.HN).Hg$ entsteht beim Einschütten von gefälltem Quecksilberoxyd in eine wässerige Lösung von Chloracetamid. Sobald das Quecksilberoxyd seine Farbe nicht mehr in weiss verändert, giebt man viel H_2O hinzu, kocht auf und filtrirt; doch ist der Rückstand noch wiederholt mit siedendem Wasser

---

1) *Chloressigäther* stellt man am besten dar durch Destilliren aus dem Wasserbade einer mit HCl gesättigten Lösung von Chloressigsäure in Weingeist. Sowie der Rückstand sich in zwei Schichten theilt, hebt man den Aether ab und entwässert ihn nach dem Waschen. Aus der wässerigen Schicht wird auf Zusatz von H_2O nur sehr wenig Aether abgeschieden. Der Aether siedet bei 142 147°, doch gingen die letzten Antheile bei 150° über.

auszuziehen. Das lufttrockene Salz verliert nichts über Schwefelsäure, fängt aber bei 100° bereits an sich zu zersetzen.

Die Verbindung scheidet sich bei langsamem Erkalten in dünnen Nadeln aus, bei raschem in aus kleinen Nadeln gebildeten Warzen. In siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht; eine solche Lösung wird durch H_2S nicht gefällt. — Beim Erwärmen auf 140° treten Oeltropfen auf und bei 170° entsteht eine heftige Reaction. Es sublimirt Chloracetamid und zurück bleiben Quecksilber und Kohle.

Die *Silberverbindung* konnte wegen ihrer geringen Beständigkeit nicht erhalten werden.

Jodacetamid erhält man durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Chloramids mit festem KJ. Man lässt einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen und verdunstet dann die alkoholische Lösung. Aus Wasser, worin das Amid namentlich beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt das Amid in schönen, farblosen, undurchsichtigen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt es, wird gelb und zersetzt sich unter Entwicklung von Joddämpfen.

Ueber die Sulfosäuren des Orthobromtoluols.

Von E. Wroblevsky.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 15/3. Dec. 1870.)

In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 6, 239) habe ich nachgewiesen, dass beim Bromiren von Orthobromtoluol das eintretende Brom *nicht* die Para-Stelle einnimmt. Es war nun interessant zu erfahren, welche Stelle andere Körper im Orthobromtoluol einnehmen würden und ich habe zu diesem Zweck rauchende Schwefelsäure auf Orthobromtoluol einwirken lassen. Bei der Bereitung von Orthobromtoluol ist es wichtig, das schwefelsaure Bromdiazotoluol mit *absolutem* Alkohol zu zersetzen, man erhält dann fast $^2/_3$ der theoretischen Menge an o.C_7H_7Br.

Die rauchende Schwefelsäure muss unter Abkühlung zum Bromtoluol gesetzt werden, zuletzt unterstützt man die Vereinigung durch Erwärmen im Wasserbade. Nach dem Sättigen mit Baryt werden *drei* Barytsalze erhalten (α, β, γ), die sich durch fractionirte Krystallisation ziemlich leicht trennen lassen. Es entsteht wesentlich βSalz, weniger αSalz (etwa 25 Proc.) und sehr wenig γSalz (3 Proc.).

α Baryumsalz $(C_7H_6Br.SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt in kleinen, prismatischen Krystallen. 1000 Th. H_2O lösen bei 19° = 5,28 Th. Salz.

Das *α Kaliumsalz* krystallisirt in hübschen, prismatischen Krystallen. Beim Schmelzen mit Aetzkali entwickelt dieses Salz viel Wasserstoff und aus der Schmelze lässt sich leicht eine ansehnliche Menge bei 155° schmelzender *Salicylsäure* gewinnen. Demnach ist

diese Säure *Orthobromtoluol-Metasulfosäure.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der *Parachlortoluolsulfosäure* $C_7H_6ClpSO_3K$ mit Aetzkali erhielt Vogt (diese Zeitschr. N. F. 5, 577) *Salicylsäure.* Er zieht daraus den irrigen Schluss, dass deshalb seiner Säure die Formel zukomme: $C_6H_4\begin{cases}Cl\\CH_2.SO_3H\end{cases}$, indem er annimmt, durch das schmelzende Aetzkali würde die Gruppe CH_2SO_3H gegen CO_2H und Cl gegen HO ausgewechselt. Aber dann dürfte nur *Paraoxybenzoesäure* entstehen, denn das Chlor steht an der *Para*-Stelle im gewöhnlichen gechlorten Toluol. Vogt's Versuch beweist nur, dass seine Säure *Parachlortoluol-Metasulfosäure* ist. Beim Schmelzen mit Kali wird in der Verbindung $C_6H_3\begin{cases}Clp\\SO_3H\\CH_3\end{cases}$ das SO_3H, wie immer, gegen HO ausgewechselt; das Methyl geht, wie aus dem Verhalten der höheren Phenole bekannt ist, in CO_2H über und der sich hierbei reichlich entwickelnde H substituirt das Chlor.

Das *Baryumsalz der β Säure* $2(C_7H_6BrSO_3)Ba + 3H_2O$ krystallisirt in schönen, glänzenden Blättchen. 1000 Th. H_2O lösen bei $19^0 = 14{,}52$ Th. Salz.

Das *β Bleisalz* $2(C_7H_6BrSO_3)Pb + 3H_2O$ krystallisirt in schönen, grossen Prismen.

Das *β Calciumsalz* $2(C_7H_6BrSO_3)Ca + 5H_2O$ krystallisirt leicht in grossen, schönen, prismatischen Blättchen.

Das *β Kaliumsalz* krystallisirt in grossen, glänzenden Blättchen. Mit Aetzkali. geschmolzen liefert auch dieses Salz eine ansehnliche Menge *Salicylsäure.* Es ist folglich auch diese Säure eine *Orthobromtoluol-Metasulfosäure.*

Meine Versuche sind in vollkommener Harmonie mit den Beobachtungen Hübner's, der aus Orthobrom-Benzoesäure *zwei* Nitrosäuren erhalten hat, welche beide die Nitrogruppe an der *Meta*-Stelle enthielten. In diesen beiden Reihen von Säuren sind also jedesmal die Stellen 1, 2, 3 und 1, 2, 5 eingenommen.

Das *Baryumsalz der γ Säure* $2(C_7H_6BrSO_3)Ba + 5H_2O$ krystallisirt in Nadeln. 1000 Thl. H_2O lösen davon bei $19^0 = 32{,}48$ Th. Da nur sehr wenig dieser Säure entsteht, so konnte ich nur eine geringe Menge dieser Säure in das Kalisalz verwandeln und mit Aetzkali schmelzen. Es wurde daher auch nur eine sehr geringe Menge der Oxysäure erhalten, die $FeCl_3$ *nicht* färbte, als Oxy- oder Para-Oxybenzoesäure war.

Alle drei oben beschriebenen Säuren sind verschieden von den neulich von Hübner, Post und F. C. G. Müller (diese Zeitschr. N. F. 6, 390 u. 449) beschriebenen Sulfosäuren des gebromten Toluols.

Eine *nitrirte β Orthobromtoluol-Metasulfosäure* erhält man leicht durch Nitriren der *β* Säure. Man entfernt die überschüssige Salpetersäure durch Verdünnen mit H_2O und wiederholtes Verdunsten im Wasserbade. Es scheint hierbei nur *eine* Nitrosäure gebildet zu werden.

Das *Baryumsalz* $2[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]Ba + 7H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Es ist in heissem H_2O löslicher als in kaltem.

Das *Bleisalz* $2[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]Pb + 3H_2O$ krystallisirt in hübschen, prismatischen Krystallen. Leicht löslich in siedendem H_2O.

Das *Calciumsalz* $2[C_7H_5Br(NO_2)SO_3]Ca + 9H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in grossen Prismen. Es ist in Alkohol und namentlich in Wasser sehr leicht löslich.

Calorimetrische Untersuchungen.

Von R. Bunsen.

(Pogg. Ann. 141, 1.)

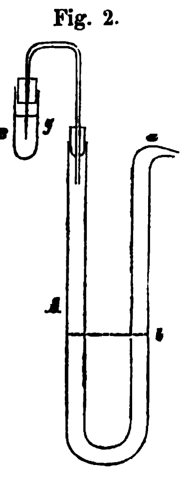
Der Verf. hat ein neues Calorimeter construirt, welches auch bei Anwendung von sehr kleinen Mengen der Stoffe eine genaue Bestimmung der spec. Wärme erlaubt. Dasselbe beruht auf dem Principe, die Menge des durch Wärmezuführung geschmolzenen Eises an der Volumverminderung zu messen, welche dieses Eis bei dem Schmelzen erleidet. Die Construction dieses Eiscalorimeters ist aus nebenstehender Skizze (Fig. 1) verständlich. *a* ein einem gewöhnlichen Probirröhrchen ähnliches Glasgefäss ist in das weitere cylindrische Glasgefäss *b* eingeschmolzen. Von *b* geht das Glasrohr *c* aus, das an seinem oberen Ende mit einem eisernen Ansatze *d* verbunden ist. Das innere Glasgefäss ist bis *α*, das äussere Glasgefäss über *β* mit ausgekochtem Wasser, der übrige Theil von *b* von *β* bis *γ* mit ausgekochtem Quecksilber gefüllt. Um den Apparat zum Gebrauche herzurichten, umgiebt man das Gefäss *a* mit einem Eiscylinder durch passende, später beschriebene Abkühlung des Wassers in *b*, stellt dann das ganze Instrument in Schnee und dreht in die obere Oeffnung von *c* einen gut schliessenden Kork, der das Scalenrohr *s* trägt. *s* füllt sich natürlich hierbei mit Quecksilber. Die Wärmemenge, die ein Körper bei der Abkühlung von seiner Temperatur auf 0° abgiebt, misst man nun so, dass man ihn in das Wasser des Gefässes *a* bringt und dann rasch die obere Oeffnung von *a* schliesst. Das Wasser in *a* wird nun erwärmt durch den hineingebrachten Körper, eine bestimmte Menge des *a* umgebenden Eiscylinders wird dadurch geschmolzen, in Wasser von 0° übergeführt, das Wasser in *b* zieht sich zusammen und das Quecksilber folgt. Bei relativen Messungen der von den Körpern abgegebenen Wärmemenge genügt es die Anzahl der Scalentheile zu bestimmen, um welche der Quecksilberfaden in *s* zurück-

Fig. 1.

gegangen ist, wenn der ganze Apparat wieder die Temperatur von 0° angenommen hat. Sollen die Ablesungen in absolutes Maass, in Gramme geschmolzenen Eises oder Calorien (Wärmemenge, welche 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° C. erwärmt) umgerechnet werden, so braucht man die abgelesenen Scalentheile nur mit einer Constante zu multipliciren. Man erfährt diese aus folgender Betrachtung. Zunächt muss das Volum eines corrigirten Scalentheiles in Cc. ausgedrückt werden. Das ist möglich nach der Formel $v = \frac{g\,(1 + at)}{s_q \cdot T}$, worin t die Temperatur, T die Länge eines Quecksilberfadens, ausgedrückt in nach der Calibrirungstabelle corrigirten Theilstrichen der Scala, g das Gewicht dieses Fadens in Grammen, a der Ausdehnungscoëfficient und s_q das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist. Bei dem Instrumente des Verf. war $v = 0{,}00007733$ Cc. Wenn nun s_e und s_w das spec. Gewicht des Eises resp. des Wassers bei 0° bezeichnet, so ist $\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w}$ die Volumverminderung bei dem Schmelzen der Gewichtseinheit Eis. Um dann das Gewicht p des Eises zu berechnen, das beim Schmelzen die Volumverminderung v, den Anschlag des Quecksilbers von einem Scalentheil hervorbringt, hat man den einfachen Ansatz: $\frac{1}{s_e} - \frac{1}{s_w} : 1 = v : p$ und daraus folgt $p = \frac{v \cdot s_w \cdot s_e}{s_w - s_e}$. Die Bestimmung des spec. Gewichts des Eises ist nun schon häufig vorgenommen, die von Thomson, Heinrich, Osan, Dumas, Kopp u. A. angegebenen Zahlen stimmen aber so wenig mit einander überein, dass Bunsen es für geboten hielt die Zahl noch einmal zu bestimmen. Er benutzte dazu ein Verfahren, das alle früheren Fehlerquellen ausschliesst.

Bunsen benutzte zu diesem Zwecke das in Fig. 2 angedeutete Gefäss. A ist ein Uförmig gebogenes, aus schwer schmelzbarem Glase hergestelltes Rohr, das auf der einen Seite bei a zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen ist. In dieses Gefäss brachte er bis b Quecksilber, das im Apparate selbst durch Auskochen von Luft befreit wurde. Dann liess er durch a durch Erwärmen und Abkühlen des einen Schenkels vom Urohr etwas Wasser eintreten, erhitzte dieses zum Sieden, während über a ein Kautschuckschlauch geschoben war, der mit dem anderen Ende in gleichfalls siedendes Wasser tauchte. Als durch anhaltendes Kochen alle Luft ausgetrieben war, liess er erkalten und füllte so den ganzen Raum von b bis a mit luftfreiem Wasser. Bei a wurde das Gefäss dann durch Abschmelzen geschlossen. Das Rohr mit Quecksilber war vorher gewogen, jetzt bestimmte er das Gewicht des Rohres + Quecksilber + Wasser

Fig. 2.



$+$ der abgezogenen Spitze a, die Gewichtsdifferenz ist das Gewicht des eingetretenen Wassers. Der offene Schenkel des Urohres wurde nun mit ausgekochtem Quecksilber angefüllt und dann das Wasser zum Gefrieren gebracht. Die Spitze von a wurde einer starken Abkühlung ausgesetzt, dadurch etwas Eis gebildet und dann die ganze Röhre, die man vorher mit Sägemehl umgeben hat, allmälig aus dem Sägemehl herausgehoben und einer Temperatur unter 0^0 ausgesetzt. Ganz regelmässig schreitet so das Gefrieren von a nach b vorwärts, so dass der Eiscylinder vollständig frei von Wasserblasen und klar wie Krystallglas erscheint. In den offenen Schenkel von A drückt man nun den Kork ein, der durch ein Glasrohr den kleinen Apparat B trägt. Dieser ist bis g mit Quecksilber gefüllt, in das die vom Kork in die Uröhre getragene Glasrohr mit einer feinen Spitze eintaucht. Der ganze Apparat wird nun mit einer dicken Lage Schnee von 0^0 umgeben. Nach 6—12 Stunden hat das Instrument selbst diese Temperatur angenommen. Ist das erreicht, so nimmt man das kleine Gefäss B ab und bestimmt sein Gewicht mit dem Quecksilber. Darauf fügt man es wieder an den Apparat. Diesen nimmt man nun aus der Schneehülle und schmilzt den Eiscylinder durch eine in der Nähe aufgestellte Gasflamme. Ist alles Wasser wieder flüssig geworden, so bringt man den Apparat wieder in den Schnee und lässt ihn wieder die Temperatur von 0^0 annehmen. Darauf wird das Gefäss B wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz mit der ersten Wägung ist das Gewicht des Quecksilbervolumens, das die Volumverminderung des Eiscylinders bei seinem Uebergange von Eis von 0^0 in Wasser von 0^0 ausdrückt. Ist nun G_w das Gewicht des eingeschlossenen Wassers, G_q das Gewicht des bei dem Schmelzen aus B herausgesogenen Quecksilbers, s_w das spec. Gewicht des Wassers bei 0^0, s_q das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 und s_e das spec. Gew. des Eises bei 0^0, so kann man s_e aus diesen Zahlen leicht berechnen. Das Volum des Eises bei 0^0 ist nämlich gleich der Summe von dem Volum des Wassers bei 0^0 und dem Volum des nach A während der Schmelzung eingesogenen Quecksilbers. Also $\frac{G_w}{s_e} = \frac{G_q}{s_q} + \frac{G_w}{s_w}$ und daraus $s_e = \frac{s_w G_w}{G_w + \frac{s_w}{s_q} G_q}$. Bunsen hat nun den beschriebenen Versuch dreimal ausgeführt und kam dabei zu den Zahlen: $s_e = 0{,}91682 \mid 0{,}91673 \mid 0{,}91667$, also im Mittel $s_e = 0{,}91674$.

Diese Zahl kann man nun in der obigen Gleichung für p setzen. Bei Bunsen's Instrument war $v = 0{,}00007733$, s_e ist also $= 0{,}91674$, s_w ist $0{,}99988$ und daraus ergab sich für das Instrument $p = 0{,}00085257$ und wenn e das Gewicht der Eismasse ist, die beim Schmelzen eine Volumverminderung von T Scalentheilen bewirkt, so ist $e = 0{,}00085257\ T$. Nennt man die latente Schmelzwärme des Wassers l, so entspricht ein Scalentheil $p\,l$ Wärmeeinheiten und die

in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge w, welche T Scalentheile anzeigen, ist daher $w = p l T$.

Der Eiscylinder, der das Gefäss a (Fig. 1) umgeben soll, wird in der Weise erzeugt, dass man wiederholt auf — 15 bis — 20° abgekühlten Alkohol durch a treten lässt. Man verbindet dazu a durch Glasröhren mit zwei grösseren in Kältemischungen aufgestellten Gefässen. Das eine dieser Gefässe ist leer, das andere enthält den Alkohol. Durch Saugen mit der Wasserluftpumpe kann man nun leicht den Alkohol wiederholt aus einem der abgekühlten Gefässe durch a in das andere treten lassen, bis der Eiscylinder um a die gewünschte Stärke erhalten hat, etwa 6—10 Mm. dick geworden ist. Ehe der Apparat nun aber gebraucht werden kann, muss der Eiscylinder die Temperatur von 0° erhalten. Das ganze Instrument wird deshalb in Schnee gebracht, das ablaufende Wasser wird immer beseitigt. So hat in der Regel in einer Zeit von etwa 7 Stunden Eis und Wasser die Temperatur von 0° angenommen. Man sorgt dafür, dass zwischen den Glaswandungen des Gefässes und dem Eiscylinder kleine Wasserschichten sich gebildet haben, ehe man zu Beobachtungen schreitet, es könnten sonst durch ungleiche Spannung leicht Störungen im Gange des Quecksilberfadens eintreten. Um den Quecksilberfaden in Ruhe zu halten, also weder Eisbildung noch Eisschmelzung zu haben, die unabhängig von der Wärmemenge des Körpers ist, von dem man die spec. Wärme untersuchen will, ist es durchaus nothwendig, ganz reinen trocknen Schnee zum Umhüllen des Instruments zu verwenden. Mit Wasser von 0° durchtränkter Schnee bewirkt eine bedeutende Schmelzung, durch organische Substanzen oder Salze verunreinigtes Eis bewirkt eine bedeutende Eisbildung. — Um im Anfange der Beobachtungen den Quecksilberfaden auf einen der ersten Scalenstriche einzustellen, drückt man den Kork, der die Scala trägt, etwas ein. Ueberschreitet dabei der Quecksilberfaden den Anfangspunct der Scala, so zieht man ihn zurück durch kleine Messinggewichte, die, in der Hand oder unter der Zunge erwärmt und an einem Faden in a gehängt werden. Man kann sich verschiedene solche Gewichte herstellen, die den Quecksilberfaden um 5, 10, 20 . . . Scalentheile verkürzen. — Trotz aller Vorsicht gelingt es nicht den Stand des Quecksilbers ganz fest zu bekommen, gewöhnlich schwankt der Quecksilberfaden in der Stunde von 1—3 Scalenstrichen. Der dadurch verursachte Fehler muss beseitigt werden. Wenn das Quecksilber scheinbar ruhig geworden ist, beobachtet man alle 30 Minuten seinen Stand. Zeigt dann das Quecksilber in M_0 Minuten eine Schwankung von τ_0 Theilstrichen, so ist $\frac{\tau_0}{M_0}$ die Verrückung für jede Minute. Beobachtet man nun in dem Momente, in dem die erwärmte Substanz nach a hineingebracht wird, die Zeit M_0 und den Quecksilberstand Q_0, nach etwa einer Stunde M_1 und Q_1 und bestimmt unmittelbar nach der letzten Ablesung wie oben die Verrückung des Quecksilberfadens $\frac{\tau_1}{m_1}$, so ist

die von der zu messenden Wärme unabhängige Verrückung in der Minute $\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1}\right)$ und während des ganzen Vesuches $(M_1 - M_0)$ $\frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1}\right)$. Diese Correction ist dem Ausschlage des Quecksilberfadens $(Q_0 - Q_1)$ hinzuzufügen und zwar mit negativen Zeichen, wenn die Verrückung durch Eisschmelzung, mit positiven Zeichen, wenn die Verrückung durch Eisbildung bedingt war. Der corrigirte Ausschlag T ist also:

$$T = (Q_0 - Q_1) \pm (M_1 - M_0)\ \frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{m_0} + \frac{\tau_1}{m_1}\right).$$

Um mit Hülfe des Instruments die spec. Wärme zu ermitteln, ist es am besten ein für alle Mal die Wärmemenge in Scalentheilen zu bestimmen, die 1 Grm. Wasser bei der Abkühlung von 1° C. auf 0° C. abgiebt. Diese Wärmemenge sei W_w. Man braucht dann nur für den zu untersuchenden Körper ebenfalls in Scalentheilen die Wärmemenge W zu bestimmen, die 1 Grm. desselben bei der Abkühlung um 1° C. abgiebt, dann ist die spec. Wärme desselben $S = \frac{W}{W_w}$. Das W wird nicht direct abgelesen. Man beobachtet das Gewicht G des Körpers, seine Temperatur t und den Ausschlag des Quecksilberfadens T und daraus ist $W = \frac{T}{Gt}$. Mithin ist immer $S = \frac{T}{W_w . Gt}$. Als Temperatur t, auf die der zu untersuchende Körper erhitzt werden soll, wendet Bunsen immer die Siedetemperatur des Wassers an. Er lässt aus einem Blechgefäss Wasserdämpfe austreten und leitet dieselben durch ein Rohr, das in einem Kautschuckstopfen ein Probirröhrchen trägt, in dem die Substanz sich befindet. Fig. 3 zeigt dieses Rohr. Wenn das Röhrchen, das die Substanz enthält, über eine Stunde von den Dämpfen umspült war, bringt man den Apparat dem Calorimeter nahe und wirft schnell den Körper aus dem Erhitzungsapparat in a. Damit dieses durch schwere Körper nicht zertrümmert wird, befindet sich unten auf dem Boden von a ein Baumwollenpfropfen. In diesen kann man auch einen gebogenen Draht einführen und mit der Baumwolle die untersuchte Substanz aus a herausholen. Werden die Körper, deren spec. Wärme man bestimmen will, vom Wasser verändert, so umgiebt man sie mit einer Glashülle, die man durch eine Platinspirale beschwert und unter das Wasser drückt. Natürlich muss in diesem Falle die spec. Wärme des benutzten Glases und des Platins berücksichtigt werden.

Fig. 3.

Mit dieser Methode bestimmte nun Bunsen zunächst die spec. Wärme von verschiedenen Substanzen, von denen früher Regnault

diese Werthe mit Hülfe der Mischungsmethode bestimmt hatte. Er stellt die Beobachtungen in folgender Tabelle zusammen:

Substanz	Bunsen *a*	Regnault *b*	*a*—*b*
Wasser . . .	1,0000	1,0000	—
Silber	0,0559	0,0570	0,0011
Zink	0,0935	0,0956	0,0021
Antimon . .	0,0495	0,0508	0,0014
Cadmium . .	0,0548	0,0567	0,0019
Schwefel . .	0,1712	0,1764	0,0052

Die von Bunsen und von Regnault bestimmten Zahlen stimmen also nahezu überein, Regnault fand sie alle etwas kleiner. Ob diese Abweichungen in den verschiedenen Methoden der Bestimmung liegen, will Verf. noch näher untersuchen.

Auch von einer Reihe von Metallen bestimmte Bunsen die spec. Wärme, von denen sie früher nicht ermittelt war. *Ruthenium* wurde aus dem durch Glühen mit Chlorbaryum im Chlorstrome nicht aufgeschlossenen Reste der vollkommen osmiumfreien „eisernen“ Rückstände der Petersburger Münze durch Schmelzen mit Kalihydrat ausgezogen, das ruthensaure Kali durch Kohlensäure zersetzt, das gefällte Oxyd durch Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Metall durch Wasserstoff gefällt, schliesslich im Wasserstoffstrom geglüht. Es war frei von allen anderen Platinmetallen. *Calcium* war durch Electrolyse aus Chlorcalcium abgeschieden. In einer Kohlensäureatmosphäre wurde es blank geschabt und dann in Glas eingeschmolzen. Das *allotropische Zinn* war das von Fritsche früher beschriebene. Durch Umschmelzen desselben war das gewöhnliche Zinn erhalten. Das *Indium* war frei von Zinn, Cadmium, Eisen und Blei.

Substanz	spec. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Ruthenium .	0,0611	52,0	3,18
Calcium . . .	0,1722	20,0	3,44
Calcium . . .	0,1686	20,0	3,37
Allotr. Zinn	0,0545	58,8	3,21
Zinn	0,0559	58,8	3,39
Indium . . .	0,0574	37,8	2,17
Indium . . .	0,0565	37,8	2,13

Aus dieser Tabelle folgt, dass man bisher das Atomgewicht des Indiums unrichtig angenommen hat. Damit auch das Indium eine nahe bei 3,2 liegende Atomwärme bekommt, wenn man das Atomgewicht anderthalb mal so gross als bisher annahm, es ist = 56,7. Die Verbindungen des Indiums bekommen durch diese Annahme andere Formeln und zwar ist das *schwarze Indiumoxyd* statt In_2O — InO. *Gelbes Indiumoxyd* statt InO — In_2O_3. *Grünes Indiumoxyduloxyd* statt $5\,InO.In_2O$ — $2\,InO.In_2O_3$. *Graues Indiumoxyduloxyd* statt $4\,InO.In_2O$ — $3\,InO.2\,In_2O_3$. *Indiumoxydhydrat* statt $InO.HO$ —

$In_2O_3.3HO$. *Schwefelsaures Indiumoxyd* statt $InO.SO_3 + 3HO$ — $In_2O_3.3SO_3 + 9HO$. *Indiumchlorid* statt $InCl$ — In_2Cl_3 und *Chlorindiumammonium* statt $2NH_4Cl.3InCl + 2HO$ — $2NH_4Cl.In_2Cl_3 + 2HO$.

Bunsen hofft das Calorimeter auch zur Bestimmung von latenter Schmelzwärme benutzen zu können. Die latente Schmelzwärme des Wassers lässt sich aus den gemachten Beobachtungen leicht folgern. Ein Scalentheil des Calorimeters entspricht $\frac{1}{W_w}$ Wärmeeinheiten, wenn W_w die Wärmemenge in Scalentheile ausgedrückt ist, die 1 Grm. Wasser bei der Abkühlung um 1° C. abgiebt. Ist l die latente Schmelzwärme des Wassers, so ist $\frac{1}{l\,W_w}$ das Gewicht des geschmolzenen Eises, das einem Scalentheile entspricht. Dasselbe Gewicht wurde oben als p bezeichnet, also $p = \frac{1}{l\,W_w}$ und $l = \frac{1}{W_w\,p}$ und substituirt hier die von Bunsen gefundenen Werthe, so ist l = 80,01, 80,04 — im Mittel 80,025. Die früheren Bestimmungen von l ergaben Regnault 79,4, Person 80,0, Hess 80,3.

Auch die Verbrennungswärme von Gasen wird sich mit dem Instrumente mit grosser Schärfe bestimmen lassen.

Ueber ein Sulfotoluol aus Bromsulfotoluol.

Von H. Hübner und Friedrich C. G. Müller.

Es sei uns vorerst gestattet die vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 6, 449) veröffentlichten Untersuchungen über Bromsulfotoluol durch einige, späteren Beobachtungen entspringende, Angaben zu vervollständigen.

Das Sulfochlorid ($C_6BrH_3CH_3SO_2Cl$) bekundete seine grosse Beständigkeit dadurch, dass wir es im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser 24 Stunden auf 160° erhitzen konnten, ohne dass die erwartete Zersetzung in Chlorwasserstoff und freie Säure eintrat.

Wir haben ferner mehrfache Versuche angestellt, um aus dem Chlorid nach der Gleichung

$$C_6BrH_3CH_3SO_2Cl = C_6BrH_3CH_3Cl + SO_2$$

Chlorbromtoluol zu erhalten. Es wurde zuerst im Luftbade langsam auf 250° erhitzt, wobei unter langsamer Verkohlung der Masse neben schwefliger Säure eine geringe Menge eines dem Bromtoluol ähnlich riechenden Oels entwich. Stieg die Hitze auf 260°, so erfolgte heftige Zersetzung. Darauf wurde es gemischt mit vielem geglühten Braunstein oder trockenem Sand erhitzt ohne besseren Erfolg. Im luftverdünnten Raume lässt sich das Chlorid unzersetzt überdestilliren. Unser Misserfolg liegt wahrscheinlich in der hohen Temperatur, bei der die Zersetzung vor sich geht.

Aus dem Chlorid stellten wir durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammonium das entsprechende Amid ($C_6BrH_3CH_3SO_2NH_2$) dar. Beide Körper wirken erst beim Erwärmen schnell auf einander ein.

Das Amid ist in kaltem Wasser schwer löslich, ziemlich leicht in siedendem. Alkohol und Aether nehmen es sehr leicht auf. Vorhandensein von Ammoniak befördert seine Löslichkeit in Wasser; mit Säuren verbindet es sich nicht. Es krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in schönen, farblosen, zolllangen Nadeln. Schmelzpunct 133—134°. Es siedet über 290° unter Zersetzung und Freiwerden von schwefliger Säure. Vielleicht zerfällt es dabei in Bromtoluidin und schweflige Säure nach der Gleichung $C_6BrH_3CH_3SO_2NH_2 = C_6BrH_3CH_3NH_2 + SO_2$.

Nachdem wir, wie in der bereits erwähnten Abhandlung mitgetheilt, eine der theoretisch möglichen Bromtoluolsulfosäuren dargestellt und uns durch genaue Untersuchungen der prachtvoll krystallisirenden Salze von deren vollständiger Reinheit überzeugt hatten, konnten wir hoffen, hieraus nach Entfernung des Broms eine Toluolsulfosäure im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Wir brachten daher in die wässerige Lösung des Natriumsalzes Natriumamalgam. Nach 12 Stunden versetzten wir eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit Silberlösung. Die grosse Menge des sich ausscheidenden Bromsilbers überzeugte uns von der ausserordentlich lebhaften Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs. Nach 6 Tagen fällten wir aus einer zweiten Probe alles Brom genau mit Silber, filtrirten und dampften das Filtrat zur Trockne ein. Der mit Aetzkalk vermischte Rückstand wurde nach bekanntem Verfahren auf Brom geprüft. Es zeigte sich, dass alles Brom entfernt war. Jetzt wurde zur Abscheidung der Säure aus dem Gemisch ihres Natronsalzes mit Natronhydrat und Bromnatrium geschritten. Wegen der grossen Löslichkeit aller ihrer Salze in Wasser und Alkohol ist eine Trennung von Bromnatrium durch Krystallisation nicht möglich. Ebenso ist es unzweckmässig die saure Lösung mit Aether zu behandeln, weil derselbe die Säure nur äusserst langsam aufnimmt. Wir schlugen daher mit gutem Erfolg folgenden Umweg ein. Das überschüssige Alkali wurde mit Schwefelsäure gesättigt, eingeengt und abgekühlt. Die ausgeschiedenen grossen Krystalle von Glaubersalz wurden aus der Mutterlauge entfernt und mit kaltem Wasser abgewaschen. Aus der eingedampften Mutterlauge wurde auf dieselbe Weise eine weitere Menge von schwefelsaurem Natron entfernt. Der hierauf zur Trockne verdampfte Rückstand wurde mit Phosphorchlorid behandelt und so das Chlorid unserer Säure erhalten. Dasselbe wurde, vollständig ausgewaschen, mit Wasser in eine Röhre eingeschlossen und auf 130° erhitzt. Nach einigen Stunden war alles Chlorid zersetzt. Den Inhalt der Röhre dampften wir in einem Kölbchen ab, bis die Temperatur auf 110° stieg und dicke Salzsäuredämpfe entwichen. Jetzt wurde ein kräftiger Luftstrom längere

Zeit durch die Säurelösung geblasen und die Temperatur auf derselben Höhe erhalten. So gelingt es leicht alle Salzsäure quantitativ zu entfernen. Die Toluolsulfosäure hinterbleibt als bräunlich gefärbter, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup.

Aus derselben wurden folgende fünf Salze dargestelt, welche durch eine ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und Alkohol ausgezeichnet sind, ganz entgegen der Natur der gebromten Mutterverbindung. Auffallend ist jedoch, dass sie in Bezug auf Krystallwassergehalt mit den entsprechenden gebromten Salzen übereinstimmen.

Das Baryumsalz $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Ba + 2$ aq., erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryum, ist weder aus Wasser noch aus Alkohol deutlich krystallisirt zu bekommen, sondern scheidet sich als ein krystallinisches Pulver ab, in welchem selbst unter dem Mikroskope keine einzelnen Krystalle wahrzunehmen sind.

Ausgezeichnet durch die Eigenschaft in der Kälte leichter löslich zu sein als in der Wärme ist das Calciumsalz $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2.Ca$. Aus Wasser krystallisirt es nicht. Beim Erwärmen seiner gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in kleinen glänzenden Täfelchen aus, welche beim Erkalten sofort wieder gelöst werden.

Das Bleisalz $(C_6H_4CH_3SO_2O)_2Pb + 2$ aq. ist überaus löslich in Wasser und Alkohol. Aus seiner gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in zu Rosetten vereinigten Blättern ab. Lässt man ein Tröpfchen der Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen, so erblickt man mit Hülfe des Mikroskops scharf zugespitzte, zu schönen sternförmigen Gruppen vereinigte Blättchen. Versetzt man die concentrirte alkoholische Lösung mit Aether, so fällt das Salz sofort in kleinen, glänzenden, sich rasch absetzenden Täfelchen aus. Aus absolutem Alkohol ist es leicht in zolllangen Nadeln zu erhalten. Bei 130^0 verliert es sein Krystallwasser. Im entwässerten Zustande ist es, wie in geringerem Masse auch die übrigen Salze, sehr hygroskopisch, was beim Analysiren wohl zu beachten ist.

Das Natriumsalz $(C_6H_4CH_3SO_2ONa + {}^1/_2$ aq.) wird erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit reinem kohlensaurem Natrium und Ausziehen der zur Trockne verdampften Masse mit Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser unvollkommen, besser aus absolutem Alkohol in grossen glänzenden Blättern.

Das analog erhaltene Kaliumsalz $(C_6H_4CH_3SO_2OK + {}^1/_2$ aq.) ist das schönste von allen. In Wasser leicht löslich. Scheidet sich aus absolutem Alkohol, in dem es weit weniger löslich ist, als die übrigen Salze, in naphtalinartigen Blättchen ab, die namentlich getrocknet ausserordentlich glänzend sind. Bei sehr langsamer Bildung vereinigen sich die Blättchen zu prachtvollen Rosetten. Das Salz verwittert nicht an der Luft und verlor auch über Schwefelsäure, selbst nach 14 Tagen, kein Krystallwasser.

Aus dem reinen Kaliumsalze bereiteten wir mittels Fünffach-Chlorphosphor das Chlorid unserer Toluolsulfosäure $(C_6H_4CH_3SO_2Cl)$. Es ist dies eine in Wasser unlösliche, klare, ganz schwach gelb gefärbte

Flüssigkeit mit durchdringendem Geruche. Erstarrt nicht bei — 10°. Zersetzt sich bei 130° im zugeschmolzenen Rohre leicht mit Wasser. Durch ein Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure wird es übergeführt in das entsprechende

Sulthydrat ($C_6H_4CH_3SH$), eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem Geruche. Bei — 10° noch flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es wirkt ätzend auf der Haut und löst Schwefel und Jod. Mit Metallen liefert es schwer lösliche Verbindungen. Durch mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt es sich in das

Toluolbisulfid ($(C_6H_4CH_3S)_2$. Dasselbe stellt ein gelbliches, bei — 12° nicht fest werdendes Oel dar. In Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Xylol leicht löslich. Unter Zersetzung siedet es ungefähr bei 150°. Von concentrirter Salpetersäure wird es in eine braune harzige Masse verwandelt. Verdünnte Salpetersäure greift es nicht an.

Das Amid unserer Säure ($C_6H_4CH_3SO.NH_2$) entsteht, wenn das Chlorid längere Zeit mit wässerigem Ammoniak gekocht wird. Zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Salmiaks verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Aether aus. Das Amid ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Sehr leicht in Aether, Alkohol und ammoniakalischem Wasser. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen federförmigen Gebilden. Einmal schied es sich jedoch in grossen Blättern aus; die Umstände, welche deren Entstehung bedingen, sind uns bis jetzt noch unbekannt. Die wiederholt umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 90—91°.

Durch die mitgetheilten Untersuchungen ist die erhaltene Toluolsulfosäure hinlänglich gekennzeichnet und als einheitlich festgestellt. Es bleibt noch die Frage zu beantworten, welche Stellung in ihr die Sulfogruppe einnimmt? Diese Frage lässt sich nur in Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, auf die wir später erst eingehen können, beantworten. Wir wollen hier nur hervorheben, dass nach den Arbeiten von Barth (Ann. Ch. Pharm. 154, 356), Engelhardt und Latschinoff (diese Zeitschr. N. F. 5, 615) und A. Wolkow (ebend. 6, 410) wir die von diesen Forschern Metatoluolsulfosäure genannte Säure erhalten zu haben scheinen. Wir bedauern jedoch, dass uns die wenigen Beobachtungen in den angeführten Arbeiten eine Vergleichung nicht gestatten. Ein Unterschied unserer Verbindung und des sogenannten Metasulfotoluols liegt im Amid, dessen Schmelzpunct von A. Wolkow zu 153—154° angegeben wird. Wir wollen auf diesen Punct kein grosses Gewicht legen, da wir das Amid bisher nur in kleiner Menge dargestellt haben. Für das Kaliumsalz der Metatoluolsulfosäure hat Barth übereinstimmend mit unserer Erfahrung ½ aq. gefunden. A. Wolkow fand 1 aq. und giebt an das Salz verwittere. Wir hoffen durch weitere Untersuchungen über Brom-, Bromsulfo- und Sulfotoluol die Frage bald entscheiden zu können.

Göttingen, den 24. Dec. 1870.

Ueber einige Umwandlungen des Phenols.

Von L. Barth.

(Ann. Ch. Pharm. 156, 93.)

Phenol wird durch schmelzendes Kaliumhydrat verhältnissmässig leicht angegriffen; das von lebhafter Wasserstoffentwicklung begleitete Schmelzen ist zu unterbrechen, sobald die Masse die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hat. Aus der Schmelze lassen sich ausser unverändertem Phenol *Salicylsäure, Oxybenzoesäure* und ein Körper $C_{12}H_{10}O_2$, vom Verf. *Diphenol* genannt, abscheiden. Aether nimmt beim Schütteln mit der angesäuerten Lösung der Schmelze alle diese Körper auf, und giebt dann beim Schütteln mit wässerigem Ammoniakcarbonat an letzteres nur die Säuren ab. Bei der Destillation der von diesen befreiten ätherischen Lösung geht unter 200° wesentlich Phenol über, darüber neben andern nicht näher untersuchten Körpern hauptsächlich das zwischen 340 und 350° siedende Diphenol. Dasselbe ist in Sodalösung aufzulösen, dieser Lösung durch Schütteln mit Aether zu entziehen und nach Verdunsten des letzteren nochmals zu destilliren; öfteres Destilliren ist zu vermeiden, da sich stets ein kleiner Theil zersetzt. — Das *Diphenol* ist ein sehr zähflüssiges, fadenziehendes Oel; nach mehrwöchentlichem Stehen zeigten sich in demselben Krystallansätze, so dass ein allmäliges Krystallisiren möglich erscheint. Es riecht schwach aromatisch, an Phenol erinnernd; löst sich etwas in Wasser, die Lösung bläut Eisenchlorid; löst sich in Alkohol, Aether, Kalilauge, schwieriger in Ammoniak; die wässerige und ammoniakalische Lösung werden durch Bleizucker flockig gefällt. — Salpetersäure, selbst verdünnte, greift es in der Wärme ziemlich lebhaft an; es entsteht ein braunes Harz, das bei längerer Einwirkung verschwindet, Wasser fällt aus der gelben Lösung ein Nitroproduct in gelben Flocken. Brom trübt die wässerige Lösung nicht. — Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid entsteht ein chloridhaltiger, in fast allen Lösungsmitteln unlöslicher amorpher Körper; durch concentrirte Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Baryumsalz gummiartig eintrocknet. — Krystallisirt erhielt Verf. dagegen den Dimethyläther des Diphenols, ein *Dianisol* $C_{14}H_{14}O_2$; das Diphenol wurde mit der entsprechenden Menge Kaliumhydrat behandelt und die entstehende, in der Kälte feste Masse mit Jodmethyl und etwas Alkohol auf 120—130° erhitzt. Das Product der Reaction wird nach Zufügen von Kalilauge mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Dianisol aufnimmt, etwa unverändertes Diphenol dagegen der kalischen Lösung nicht entzieht (aus einer Lösung des Diphenols in Sodalösung entzieht Aether dasselbe). Das aus der ätherischen Lösung gewonnene Dianisol ist eine ziemlich dünnflüssige, aromatisch riechende, zwischen 310 und 320° siedende Flüssigkeit. Bei ruhigem Stehen setzte dasselbe ein Krystallpulver ab, welches durch Behandlung mit kaltem Aether von unverändertem Oele befreit wird. Die Krystalle sind mikro-

skopische, wahrscheinlich quadratische Oktaeder, schmelzen bei 146°, lösen sich nicht in Wasser, Alkohol und kaltem Aether, wenig in heissem Aether. Sie haben ebenfalls die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O_2$, sind also entweder beim Stehen krystallisirtes Dianisol oder ein mit demselben isomerer Körper. Das flüssige Dianisol giebt ein amorphes Bromproduct und ein undeutlich krystallisirtes Nitroproduct; das krystallisirte Dianisol ein amorphes Bromproduct und ein in langen, verfilzten Nadeln krystallisirendes Nitroproduct.

Bei den Versuchen des Verf. wurde etwas mehr als die Hälfte des mit Kaliumhydrat verschmolzenen Phenols wiedergewonnen; die Menge des gebildeten Diphenols betrug 12—15 Proc., die der gebildeten Säuren, von welchen die Salicylsäure bedeutend vorwiegt, kaum 1 Proc. vom Gewicht des angewandten Phenols. Verf. hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dass diese Producte wirklich aus dem Phenol, und nicht etwa aus einer Beimengung desselben entstehen; sie wurden erhalten aus Phenol, welches bereits zwei Mal in der angegebenen Weise mit Aetzkali verschmolzen war und aus der ammoniakalischen Lösung von Aether aufgenommen wurde, also sicher kein Kresol mehr enthielt; weiterhin aus chemisch reinem, aus Oxybenzoesäure durch Destillation mit Kalk bereitetem und mehrmals rectificirtem Phenol. Das Diphenol scheint sich in der Art zu bilden, dass aus 2 Phenolmolecülen je ein Wasserstoffatom abgespalten wird und die beiden Reste C_6H_4OH sich vereinigen. Bei der Bildung der Säuren dagegen vereinigt sich ein Rest C_6H_4OH mit COOK, welch letzteres aus der vollständigen Zerstörung eines Phenolmolecüls hervorgeht.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf α Chlor- und β Jodpropionsäure.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 156, 25.)

Durch Kochen von *α Chlorpropionsäure mit wässerigem Ammoniak* erhielt Verf. Alanin, daneben reichliche Mengen von Milchsäure. Als das wässerige Ammoniak durch alkoholisches Ammoniak ersetzt wurde, entstanden Alanin und Aethylmilchsäure, daneben ebenfalls Milchsäure; das Auftreten der letzteren rührte wahrscheinlich daher, dass Verf. die in der Lösung von absolutem Alkohol nur äusserst schwierig erfolgende Einwirkung schliesslich durch Zusatz von etwas wässerigem Ammoniak zu beschleunigen suchte. — Aethylmilchsaures Calcium hat lufttrocken die Formel $(C_5H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$ (Würtz hatte nur das bei 100° getrocknete, wasserfreie Salz untersucht). Alkohol allein bildet beim Erhitzen mit α Chlorpropionsäure im Wasserbad keine Aethylmilchsäure, sondern nur α Chlorpropionsäureäther.

Durch *Einwirkung von Ammoniak auf β Jodpropionsäure* erhielt

Verf. dem Alanin isomere *Aethylenlactamidsäure* und *Aethylendilactamidsäure;* letztere entspricht natürlich der Diglycolamidsäure. Dampft man die durch Kochen von wässerigem Ammoniak mit β Jodpropionsäure erhaltene Lösung mehrmals mit überschüssigem Bleioxyd ein, so entweicht alles Ammoniak; beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser bleibt nur basisches Jodblei ungelöst, während die Bleisalze der gebildeten Säuren in Lösung gehen. Durch Zusatz von Alkohol zu der Lösung kann man ein, wie es scheint, basisches Bleisalz der Dilactamidsäure in farblosen Nadeln abscheiden, aus deren wässeriger Lösung durch Einleiten von Kohlensäure Bleicarbonat niedergeschlagen wird, während *saures dilactamidsaures Blei* $(C_6H_{10}NO_4)_2Pb$ in der Lösung bleibt und aus dieser durch Abdampfen und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Weingeist, aus dem es beim Erkalten in sehr kleinen dünnen Täfelchen anschiesst, gewonnen werden kann. Vortheilhafter aber versetzt man die durch Bleioxyd von Ammoniak und Jod, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite, nicht zu verdünnte Lösung so lange mit Silberoxyd, als dieses sich noch in das fast unlösliche dilactamidsaure Silber verwandelt, filtrirt dieses ab, befreit das Filtrat sofort durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber und verdunstet das Filtrat vom Schwefelsilber. Die Aethylenlactamidsäure bleibt als Syrup, der auch bei sehr langem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wird; schüttelt man denselben anhaltend mit Aether und kocht das von diesem nicht Gelöste anhaltend mit absolutem Alkohol aus, so wird es allmälig bröckelig und selbst pulverig. Löst man dann in wenig Wasser und fügt Alkohol zu, so scheidet sich die Aethylenlactamidsäure als Syrup aus, der bei längerer Einwirkung des Alkohols concentrisch-strahlig krystallisirt.

Die *Aethylenlactamidsäure* $C_3H_7NO_2$ löst sich sehr leicht in Wasser, krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung in farblosen, durchsichtigen, anscheinend schief rhombischen Prismen; löst sich in verdünntem Alkohol, kaum dagegen in kaltem wie in kochendem absolutem Alkohol. Bei 160° verändert sie sich nicht, bei 170° bräunt sie sich allmälig und sublimirt äusserst langsam in federartig gruppirten Nadeln, bei weiterem Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung und hinterlässt schliesslich eine schwer verbrennliche Kohle. In concentrirter wässeriger Lösung zeigt sie sehr schwach saure Reaction, die aber auch von Spuren beigemengter Dilactamidsäure herrühren kann; sie schmeckt süsslich. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen. Die *Kupferverbindung* $(C_3H_6NO_2)_2Cu + 5H_2O$ ist in Wasser viel löslicher als diejenige des gewöhnlichen Alanins, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen, dunkelblauen, anscheinend rhombischen Prismen mit gerader Endfläche und starker Abstumpfung der scharfen Seitenkante; verliert das Krystallwasser bei 100°. Die *Verbindung der Aethylenlactamidsäure mit Silbernitrat* $C_3H_7NO_2$, $AgNO_3$ bildet farblose Nadeln, löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol, wird bei 100° nur etwas bräunlich, ohne an Gewicht abzunehmen, und verpufft bei weiterem Erhitzen.

Die aus ihrem Blei- oder Silbersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Dilactamidsäure* $C_6H_{11}NO_4$ bleibt beim Verdunsten ihrer Lösung als dicker farbloser Syrup zurück, der nur sehr langsam concentrisch strahlig erstarrt; nur einmal gelang es Verf., die nicht sehr dickflüssige concentrirte Lösung durch Zusatz eines Partikelchens krystallisirter Säure zu langsamer Krystallisation zu bringen; es bildeten sich theils glänzende Krystallblätter, theils flache Nadeln. — Sättigt man die Lösung der Dilactamidsäure mit Ammoniak und fügt dann etwas Silbernitrat zu, so entsteht ein auch in der Wärme schwer löslicher Niederschlag von *dilactamidsaurem Silber* $C_6H_9NO_4Ag_2$. Filtrirt man diesen ab, sobald ein Tropfen Silberlösung in der warmen Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so setzt das Filtrat beim Erkalten, besonders nach weiterem Zusatz von Silbernitrat, *dilactamidsaures Silber* $C_6H_{10}N_2O_7Ag_2 + 1^1/_2H_2O$ in farblosen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Ammoniak scheidet aus ihrer Lösung dilactamidsaures Silber ab. Eine der letzteren Verbindung entsprechende Blei- oder Kupferverbindung konnte Verf. nicht erhalten; ebenso wenig krystallisirte salpetersaure Dilactamidsäure. — Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *β* Jodpropionsäure entstehen ebenfalls Aethylenalanin und Dilactamidsäure.

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf sauerstoffhaltige organische Chloride. Von A. Oppenheim. — 1. Es verhält sich $C_2H_4.OH.Cl$ das Monochlorhydrin des Glycols dem Chloräthyl C_2H_5Cl völlig analog. Es bildet sich unter Austritt von HCl die Säure $C_2H_4.OH.SO_4H$, welche früher von Maxwell Simpson aus Glycol und Schwefelsäure erhalten und unter dem Namen Sulfoglycolsäure beschrieben worden ist. 2. Das Epichlorhydrin C_3H_4ClO verbindet sich mit der Schwefelsäure zu $CH_2OH.CHSO_4H.CH_2Cl$. Die Verbindung geht unter starker Erwärmung vor sich und bildet ein dickes Oel (aus welchem Kali die Schwefelsäure abspaltet). 3. Wenn man Benzoylchlorid mit Schwefelsäure in Berührung bringt, so tritt sofort eine viel heftigere Einwirkung als bei Zusatz von Wasser ein und Salzsäuregas tritt stromweise aus, ohne dass merkliche Erwärmung Statt hat. Nimmt man einen Ueberschuss von Schwefelsäure, so krystallisirt die neue Verbindung beim Erkalten in Prismen aus der Lösung. Sofort mit Wasser in Berührung gebracht, schied die Verbindung grosse Mengen von Benzoësäure aus. Verf. versuchte sie nun von der überschüssigen Schwefelsäure dadurch zu befreien, dass er sie auf ungebrannten Porcellanscherben im luftleeren Raum liegen liess. Hierbei veränderte sie ihr Ansehen, ward undurchsichtig, amorph und löste sich nunmehr in Wasser ohne Ausscheidung von Benzoësäure vollständig auf. Der Versuch wurde nunmehr so abgeändert, dass Schwefelsäure zu einem Ueberschuss von Benzoylchlorid gefügt, die Reaction unter Erwärmen vollendet und das überschüssige Benzoylchlorid im Kohlensäurestrom abdestillirt wurde. Hierbei blieb eine geschmolzene, harte, hygroskopische Masse zurück, welche ebenso wie die zuletzt beschriebene, vollständig in Wasser löslich war und aus *Sulfobenzoësäure* bestand, die auf diese Weise leicht rein und in grosser Menge erhalten wird. *Acetylchlorid* entwickelte mit Schwefelsäure ebenfalls Ströme von Salzsäure, man erhält aber nicht Sulfacetsäure, sondern Essigsäure und Schwefelsäure. Phtalsäurechlorid giebt mit 2 Mol. Schwe-

felsäure ein Oel, das bei der Destillation eine rasch erstarrende Krystallmasse bei 280° abgiebt und mit Wasser in Schwefelsäure und Phtalsäure zerfällt. Die *Monochloressigsäure* und die *Trichloressigsäure* können mit Schwefelsäure gekocht werden, ohne Veränderung zu erleiden.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 735).

Zur Kenntniss der Sulfobenzoesäure. Von Ador und Oppenheim. — Die Verf. zeigen zunächst, dass das Bariumsalz der von Carius und Kämmerer (Ann. Chem. Pharm. 131, 153) dargestellten Sulfobenzoesäure leicht Uebersättigung zeigt, aber *keine* andere Löslichkeit, als das früher von Fehling untersuchte Salz. Die Sulfobenzoesäure aus Chlorbenzoyl und Schwefelsäure giebt wie die gewöhnliche Sulfobenzoesäure mit ameisensaurem Natrium geschmolzen *Isophthalsäure* (Schmelzpunct 275°), mit Kali geschmolzen *Oxybenzoesäure* (Schmelzpunct 182°).

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 738.)

Ueber Nitronaphtoesäure. Von O. Küchenmeister. — *Nitrosäure aus αNaphtoesäure.* Trägt man das innige Gemenge von Naphtoesäure und Salpeter unter Umrühren in Schwefelsäure ein und erwärmt zuletzt schwach, so entsteht die beim Verflüchtigen sich in gelblich gefärbten, glänzenden und strahligen Büscheln absetzende bei 194° schmelzende *Nitrosäure aus βNaphtoësäure.* Diese Säure auf dieselbe Weise dargestellt, zeigt verflüchtigt dasselbe Aussehen, schmilzt aber bei 228°. Die Säure ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Die Alkalisalze der Säure, die in gelber bis orangerother Färbung erhalten wurden, sind in Wasser leicht löslich; die Baryt- und Silbersalze sind schwach gelblich gefärbte flockige Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer, aber in heissem Wasser leichter löslich sind. Die Blei- und Kupfersalze sind bald zu Boden fallende, erstere gelblich, letztere bläulich gefärbte, selbst in heissem Wasser schwer lösliche Niederschläge.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 739).

Ueber die hochsiedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers. Von C. Graebe und C. Liebermann. — II. *Ueber Pyren* (von C. Graebe). Liebermann und der Verf. haben vor einiger Zeit (Diese Ztschr. N. F, 6, 504) ein Gemenge fester Kohlenwasserstoffe beschrieben, die aus dem Steinkohlentheer stammen und höher wie Anthracen sieden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff liess sich einer der Bestandtheile, der in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist, von den übrigen trennen. Derselbe wurde von Liebermann untersucht und als Chrysen $C_{18}H_{12}$ erkannt. Verf. hat die Bearbeitung des leicht löslichen Antheils übernommen, und hat einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{16}H_{10}$ aus demselben abgeschieden.

Nach dem Abdestilliren des vom Chrysen abfiltrirten Schwefelkohlenstoffs bleibt eine braune feste Masse, die nur wenig ölige Beimengungen enthält und unter 100° schmilzt, zurück. Durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Alkohol, dessen Menge zum Lösen der ganzen Masse jedes Mal ungenügend war, wurden verschiedene Krystallisationen von Kohlenwasserstoffen erhalten, deren Schmelzpunct von 80—160° schwankte. Die schon einige Male aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffe wurden in siedendem Alkohol gelöst und die gleiche Gewichtsmenge in Alkohol gelöster Pikrinsäure hinzugefügt. Es schied sich sofort eine *rothe* Krystallmasse aus, die sich beim Erkalten noch vermehrte. Dieselbe wurde aus kochendem Alkohol so oft umkrystallisirt, bis zum unveränderlichen Schmelzpunct des Kohlenwasserstoffs. Dann wurde die Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak zerlegt und so der bei 142° schmelzende Kohlenwasserstoff erhalten.

Verf. nennt seinen Kohlenwasserstoff *Pyren* $C_{16}H_{10}$ dieser, wird aus

Alkohol in Blättchen erhalten. In kaltem Alkohol löst sich das Pyren wenig, ziemlich reichlich in heissem Alkohol und sehr leicht in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 142° und destillirt bei einer höheren Temperatur wie Anthracen. Sehr bezeichnend ist für das Pyren seine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung. Sie ist ausser der entsprechenden Verbindung des Naphtalins die einzige Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure, die sich sofort beim Zusammengiessen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten alkoholischen Lösungen beider Bestandtheile bildet. *Pyren-Pikrinsäure* $C_{16}H_{10} + C_6H_2(NO_2)_3OH$ wird aus seinen Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol u. s. w.) in langen rothen Nadeln erhalten. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, reichlicher in heissem Alkohol, ziemlich gut in Aether und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Benzol. Sie ist viel beständiger wie die entsprechenden Verbindungen von Anthracen und Chrysen. Beim Kochen mit 90procentigen Alkohol wird sie nicht verändert; heisses Wasser dagegen zerlegt sie langsam in ihre beiden Bestandtheile. Durch Alkalien oder Ammoniak wird diese Zersetzung rasch bewirkt. — *Verhalten des Pyrens.* Schon von einer Salpetersäure von 1, 2 spec. Gew., die mit ihrem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt ist, wird das Pyren leicht angegriffen und in Nitropyren verwandelt. Eine Lösung von Pyren in Eisessig wird beim Kochen mit Chromsäure nur sehr schwierig angegriffen. Erwärmt man dagegen fein zerriebenes Pyren mit einer Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so verwandelt es sich in Pyrenchinon. Durch Brom entstehen zwei verschiedene Derivate, je nachdem dasselbe auf trockenes oder auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Pyren wirkt, und zwar im ersten Fall Bibrompyrenbibromid, im zweiten Tribrompyren. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° nimmt Pyren Wasserstoff auf und haben die Analysen zu den Formeln $C_{16}H_{12}$ und $C_{16}H_{14}$ geführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Pyren beim Erwärmen in eine Sulfosäure. *Nitropyren* $C_{16}H_9(NO_2)$ ist eine in Alkohol und Aether wenig, in heissem Eisessig ziemlich und in Benzol leicht lösliche Verbindung, die je nach der Natur des Lösungsmittels in gelben Nadeln oder in dicken säulenförmigen Krystallen erhalten wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grössten Theil und nur eine kleine Menge sublimirt unverändert. *Pyrenchinon* (Pyrochinon) $C_{16}H_8(O_2)''$ erhält man durch Einwirkung von Chromsäure, wie oben angegeben, als rothes Pulver, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff wenig, ziemlich leicht in heisser Essigsäure und sehr leicht in Nitrobenzol löslich ist. Aus Eisessig mit Wasser gefällt ist es ziegelroth, beim Auskrystallisiren ist die Farbe dunkler. Es sublimirt in rothen Nadeln, aber der grösste Theil wird dabei zersetzt. Im Aussehen ist es dem Chrysochinon sehr ähnlich, färbt sich aber mit kalter Schwefelsäure nicht blau wie dieses, sondern braun. Durch Zinkstaub wird es wieder zu Pyren reducirt; beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Kalilauge geht es mit rother Farbe in Lösung, und scheidet sich aus derselben an der Luft wieder aus. *Bibrompyrenbibromid* $C_{16}H_8Br_2.Br_2$. Pyren wurde mit Brom so lange unter einer Glocke stehen gelassen, als davon aufgenommen wurde. Die erhaltene Masse aus Nitrobenzol umkrystallisirt, schied sich in schwach gelb gefärbten Nadeln aus. *Tribrompyren* $C_{16}H_7Br_3$, entsteht, wenn man zu einer Lösung von Pyren in Schwefelkohlenstoff so lange Brom zutropfen lässt, als es noch verschwindet. Die in Alkohol und Aether fast unlösliche und auch in Benzol nur wenig lösliche Verbindung krystallisirt man am besten aus Nitrobenzol und erhält sie in farblosen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich zum grossen Theil; nur eine geringe Menge geht unverändert über. Das Pyren ist verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diacetenylphenyl, $C_6H_5.C \equiv C—C \equiv C.C_6H_5$, von Glaser (Ann. Chem. Pharm. 154, 159. od. diese Zeitschr. N. F. 5, 698).

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 742).

Ueber Acridin. Von C. Graebe und H. Caro. — Bei der Reinigung des Anthracens im Grossen zeigte es sich, dass als Begleiter des rohen Kohlenwasserstoffs in geringer Menge Körper von basischen Eigenschaften vorkommen. Rohes, noch nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Anthracen wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und das Filtrat mit saurem, chromsaurem Kali versetzt. Es bildet sich sofort ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, der sich in einer grossen Menge kochenden Wassers löst. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man ein in schönen orangegelben Nadeln oder Säulen krystallisirendes Salz, aus dem mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt und durch Waschen mit kaltem Wasser, in dem sie nur wenig löslich ist, vom chromsauren Ammoniak befreit wird. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht reinigen. Das reine Acridin ist farblos, krystallisirt in Blättchen, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, schmilzt bei 107° C. und beginnt bei derselben Temperatur in Blättchen zu sublimiren; über 360° erhitzt destillirt es unverändert. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in kochendem Wasser, und leicht in Alkohol und Aether löslich. Die freie Base ($C_{12}H_9N$) wie die Salze wirken in den verdünntesten Lösungen heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut; besonders die Schleimhäute werden stark angegriffen. Der Staub derselben in geringster Menge eingeathmet, verursacht einen starken Reiz zum Niesen. *Die Salze des Acridins* sind alle gelb oder orangegelb, während die vollkommen reine Base, wie schon angeführt, farblos ist. Sie besitzen alle ein grosses Krystallisationsvermögen. Die sehr verdünnten, im durchgehenden Lichte farblos erscheinenden Lösungen zeigen im reflectirten Licht eine prachtvoll blaue Färbung, welche um so mehr in eine grüne übergeht, je concentrirter die Lösung wird, bis sie bei stark gelb gefärbter Flüssigkeit fast vollständig verschwindet. Obwohl die Salze sehr schön krystallisiren, haben die Verf. bei einer Reihe von Analysen keine vollkommen constante Zahlen erhalten. Das salzsaure Salz enthält, wenn bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur getrocknet, wobei die orangegelbe Färbung in eine rein gelbe übergeht, weniger Salzsäure als der Formel $C_{12}H_9N, HCl$ entspricht. Das schwefelsaure Salz dagegen giebt einen grösseren Schwefelsäuregehalt, wie ihn die Zusammensetzung $(C_{12}H_9N)_2, H_2SO_4$ verlangt.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 746.)

Ueber Phenyläther und Diphenylenoxyd. Von W. Hoffmeister. — Wie bereits in einer vorläufigen Notiz (Journ. f. pract. Chem. N. F. 1, 143. od. diese Zeitschr. N. F. 6, 512) erwähnt, entweicht aus einem Gemisch von Phenol und schwefelsaurem Diazobenzol schon in der Kälte, leichter bei gelindem Erwärmen Stickgas, und es entsteht eine dicköligé Flüssigkeit, die einen angenehm aromatisch riechenden Körper enthält. Behandelt man das Gemenge mit überschüssiger Natronlauge und destillirt das darin unlösliche aus einer Retorte mit eingeleiteten Wasserdämpfen, so geht ein hellgelbes in Wasser untersinkendes Oel über, das durch wiederholte Destillation gereinigt den Siedepunct bei 248° zeigt und in einer Kältemischung unter Bildung von langen farblosen Nadeln vollständig erstarrt. Der Schmelzpunct der Krystalle liegt bei 28°. Die Analyse ergab genau die Zusammenstellung des Phenyläthers. Das schwefelsaure Diazobenzol wird in folgender Art gewonnen. Schwefelsaures Anilin wurde mit Wasser zu einem Brei gemischt, in der Kälte ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet, bis eine dünnflüssige Lösung erhalten wurde und diese Lösung der Diazoverbindung unmittelbar mit Phenol gemengt. Während der nun eintretenden Reaction zersetzt sich der bei weitem grösste Theil des schwefelsauren Diazobenzols, ohne mit dem Phenol in Beziehung zu treten. $C_6H_5N_2HSO_4 + C_6H_5OH = (C_6H_5)_2O + SH_2O_4 + N_2$. Der Phenyläther stellt eine farblose feste Masse von angenehm aromatischem Geruch dar, die bei 28° schmilzt und bei 248° siedet. Die geringste Beimengung einer fremden Verbindung verhindert das Erstarren. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und mischt sich mit Aether

in jedem Verhältniss. Erwärmt man den Phenyläther mit Fünffachchlorphosphor in einer Retorte mit aufsteigendem Halse und destillirt dann ab, so gehen Beide unverändert über. Dagegen wirkte Fünffachchlorphosphor ein, als er nach einem Zusatz von Phosphoroxychlorid mit dem Phenyläther 10 Stunden auf 220° in einer geschlossenen Röhre erhitzt wurde. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Chlorwasserstoffgas, bei der Destillation ging eine grosse Menge von Dreifachchlorphosphor über, dann folgte das zugesetzte Phosphoroxychlorid und zuletzt zwischen 260—280° ein farbloses chlorhaltiges Oel. Monochlorbenzol, das durch Ersetzen des Sauerstoffs durch Chlor hätte entstehen können, war nicht vorhanden. Fünffachchlorphosphor wirkt hiernach chlorirend auf den Phenyläther. Leitet man letzteren in einer Verbrennungsröhre über glühenden Zinkstaub, so wird er nicht reducirt; es entsteht weder Benzol noch Diphenyl. Durch ein zehnstündiges Erhitzen des Phenyläthers mit Jodwasserstoff auf 250° wird er nicht verändert. Auch Chromsäure zeigte nach längerem Erhitzen eines Gemisches derselben mit Phenyläther und Eisessig keine Einwirkung. *Phenyloxydbisulfosäure.* Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf den Phenyläther. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst er sich allmälig auf, und durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine vollkommen klare Lösung. Hieraus wurde auf die gewöhnliche Art das Barytsalz dargestellt, das aus seiner Lösung in kleinen warzenförmigen Krystallaggregaten erscheint. Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt erhält man: $C_{12}H_8O(SO_2O)_2Ba$. Das Barytsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Zur Darstellung der freien Säure wurde das Bleisalz derselben durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die Säure auf dem Wasserbade concentrirt. Auf diese Weise wurde eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten, die nach längerem Stehen im Exsiccator ziemlich grosse, harte farblose Krystalle abschied. Letztere zerfliessen an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol, sind unlöslich in Aether.

Diphenylenoxyd. Verf. untersuchte ferner den von Lesimple (Ann. Chem. Pharm. B. 138, 375.) beschriebenen Phenyläther. Er krystallisirt leicht aus Alkohol in schönen, farblosen, angenehm aromatisch riechenden Blättchen $C_{12}H_8O = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} O$ und nicht $C_{12}H_{10}O$. Diese stimmten in ihren äusseren Eigenschaften vollständig mit denen des von Lesimple beschriebenen Körpers überein; der Schmelzpunct wurde ebenfalls bei 80—81° (Siedepunct bei 273°) gefunden. Ueber rothglühenden Zinkstaub geleitet, bleibt die Verbindung unangegriffen. Auch Fünffachchlorphosphor wirkt beim Erwärmen in offenen Gefässen nicht ein; wohl aber bei zehnstündigem Erhitzen auf 220° in geschlossener Röhre. Es wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol ein bei 92° schmelzender chlorhaltiger Theil abgeschieden.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 747.)

Vierfach phenylirtes Aethylen, ein Abkömmling des Benzophenons. Von Arno Behr. — Zur Darstellung des Benzophenons wurde trockener, benzoesaurer Kalk *ohne Kalkzusatz* destillirt, man erhielt so 40 Proc. der aus der angewandten Benzoesäure sich berechnenden Menge. Benzol war nur in sehr geringer Menge gebildet. Ein Chlorid des Benzophenons, in dem der Sauerstoff desselben durch 2Cl ersetzt ist, bildet sich leicht, wenn man Benzophenon mit einem Ueberschuss von PCl_5 12—18 Std. im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Die Röhren öffnen sich dann ohne Druck und enthalten eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten der überschüssige PCl_5 auskrystallisirt. Offenbar hat eine Umsetzung nach der Gleichung $(C_6H_5)_2CO + PCl_5 = (C_6H_5)_2CCl_2 + PCl_3O$ stattgefunden. Versucht man aber die Flüssigkeit zu destilliren, so fängt sie, sobald PCl_3O übergegangen ist, an sich zu bräunen und HCl zu entwickeln. Das Thermometer steigt fast bis zum Siedepuncte des Benzophenons, während nur wenig chlorhaltiges Oel übergeht und in der Retorte eine braune schmierige Masse

sich bildet, die beim weiteren Erhitzen verkohlt. Verf. versuchte daher die Chlorstufen des Phosphors durch Wasser zu entfernen. Hierbei besteht jedoch der Uebelstand, dass das Oel dieselben nur sehr langsam an das Wasser abgiebt, während andrerseits das Chlorid des Benzophenons selbst durch kaltes Wasser allmälig in Benzophenon zurückverwandelt wird. Verf. hat daher nur mit einem Gemenge des Chlorides mit Benzophenon arbeiten können. Es ist ungemein reactionsfähig, indem es sofort auf alkoholisches Ammoniak, trocknes Ammoniak, in Eisessig gelöstes essigsaures Silber u. s. w. wirkt. Fein vertheiltes Silber, durch Reduction von frisch gefälltem AgCl mit Zink erhalten, entzieht ihm das Chlor vollständig. Man muss die Einwirkung durch Abkühlen mässigen, weil sich sonst das Chlorid zersetzt und HCl verliert. Lässt man die Reaction sich unter 200° vollziehen. so geht sie glatt und ohne Zersetzung vor sich. Destillirt man nun aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glase, so geht zuerst Benzophenon über, dann bei sehr hoher Temperatur der Kohlenwasserstoff, der im Retortenhals krystallinisch erstarrt. Derselbe löst sich sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol, woraus er beim Erkälten in spiessigen Krystallen anschiesst. Zur Reinigung wurde er aus der gesättigten Benzollösung mit viel Alkohol gefällt. Er stellt so ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver dar. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{26}H_{20}$. Er schmilzt nach vorherigem Zusammenschmelzen bei 221° uncorr. Mit Brom entsteht $C_{26}H_{17}Br_3$. Mit conc. Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure giebt der Kohlenwasserstoff ebenfalls Substitutionsproducte.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 751.)

Ueber das Dibrombenzol. Von Victor Meyer. — Reines krystallinisches Dibrombenzol, Jodmethyl und Natrium wirken erst nach mehrstündigem Stehen aufeinander ein, nachdem das den Kolben umgebende Eis geschmolzen war, die Umsetzung verläuft dann ausnehmend glatt und liefert reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs, der der Hauptmenge nach bei 135—140° siedete. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte derselbe *Terephtalsäure*, welche nach genauer Untersuchung (mit Hülfe des Barytsalzes) (s. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, 269) keine Spur der isomeren Isophtalsäure enthielt.[1] Auch als eine Menge des Kohlenwasserstoffs bis zu Ende oxydirt wurde, in der Art, dass jedesmal nach etwa 8—10-stündigem Kochen der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und von Neuem oxydirt wurde, enthielt die in reichlicher Menge erhaltene Terephtalsäure keine Spur von Isophtalsäure. Demnach ist die Stellung der Bromatome in dem krystallisirten Dibrombenzol = 1,4.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 753.)

Ueber einige Derivate des Isobutylalkohols. Von K. Reimer. — Der zu den Versuchen verwendete Isobutylalkohol war nach dem von Krämer und Pinner angegebenen Verfahren aus dem sogenannten Vorlauf des Fuselöls dargestellt worden. Besser als mit Kalk liess sich der grösste Theil des in dem Rohmaterial enthaltenen Wassers durch Schütteln mit Kochsalz entfernen. Die im Scheidetrichter abgehobene alkoholische Schicht wurde mit Pottasche getrocknet und alsdann der Butylalkohol durch Fractioniren gewonnen. Der so erhaltene Alkohol siedet bei 108°. Das aus demselben mittelst Brom und Phosphor bereitete *Brombutyl* (C_4H_9Br) siedet bei 87—88°; die Ausbeute beträgt, da sehr viel Butylen und Bromwasserstoffsäure entstehen, nur etwa 50—55 Proc. Beim Einschliessen von Brombutyl mit alkoholischem Ammoniak und Erhitzen auf 150° entstanden gleichzeitig die drei Butylamine, welche sich nur schwer von einander trennen liessen. Annähernd durch Fractioniren gereinigt, gab der niedrigst siedende Antheil beim Zu-

---

1) Phtalsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch verbrannt. Fittig und Bieber.)

sammengiessen mit Oxaläther sogleich das schön krystallisirende und leicht zu reinigende *Dibutyloxamid* $C_2O_2(N(C_4H_9)_2)NH_2$, aus dem durch Kochen mit Kaliumhydrat das bei 62—65° (70° Würtz) siedende *Monobutylamin* $C_4H_9.H_2N$. erhalten wurde. Die zwischen 110 und 130° siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde mehrere Tage lang mit Oxaläther digerirt, und auf diese Weise der *Dibutyloxaminsäureäthyläther* $C_2O_2.N(C_4H_9)_2.OC_2H_5$ erhalten, der beim Kochen mit Kaliumhydrat reines *Dibutylamin* $(C_4H_9)_2HN$ vom Siedepuncte 120—122° lieferte. Die höchst siedende Fraction der rohen Butylbasen wurde schliesslich so lange mit Brombutyl digerirt, bis die durch Natronlauge daraus abgeschiedene Base zwischen 177 und 180° siedete. Dieses Product besteht fast nur aus *Tributylamin* $(C_4H_9)_3N$. Alle diese Butylamine liefern ausgezeichnet schöne Platinsalze. Auffallend ist es, dass alle Versuche, eine Tetrabutylammonium-Verbindung darzustellen, gescheitert sind. Bei der Digestion von Tributylamin mit Brombutyl unter Druck entsteht bromwasserstoffsaures Tributylamin und Butylen. Das aus dem Butylamin dargestellte *Butylsenföl* $CS\,NC_4H_9$ siedet zwischen 161—163° und bildet mit Ammoniak einen schön krystallisirenden geschwefelten Harnstoff $(CS)(C_4H_9)H_3N_2$ vom Schmelzpuncte 90—91. Das isomere *Rhodanbutyl* $CN.SC_4H_9$, welches aus butylsulfosauren Salzen und Rhodankalium dargestellt wurde, siedet bei 174—176°. Auch beim Erhitzen von butylsulfosauren Salzen mit Ammoniak bildet sich Butylamin. $2C_4H_9K, SO_4 + 4H_3N = K_2SO_4 + (H_4N)_2SO_4 + 2C_4H_{11}N$. Die Ausbeute ist aber weit von der theoretischen entfernt und die Reaction für die Darstellung des Butylamins nicht zu empfehlen.

(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 756.)

Ueber die Einwirkung des Broms auf den Aldehyd der Aethylreihe. Von Wilh. Haarmann. — Bei gemässigter Einwirkung von Brom auf Aldehyd bildet sich eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Dieser Körper, welcher einen durchdringenden thränenreizenden Geruch besitzt, hat nach den bis jetzt angestellten Analysen die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2O$, muss mithin als ein dibromirter Aldehyd aufgefasst werden. Sein aldehydartiger Character ist in dem Verhalten des Körpers zum Silbernitrat, welches alsbald zu Metall reducirt wird, unzweideutig ausgesprochen. Die oben aufgestellte Formel für den fraglichen Körper findet ferner in dem Umstande eine Stütze, dass sich unter nur wenig veränderten Umständen durch die Einwirkung des Broms aus dem Aldehyd Dibromessigsäure erzeugt.

(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 758.)

Ueber die Einwirkung der Cyansäure auf das Acrolein. Von F. Melms. — Das Acroleïn absorbirt die Cyansäure mit grosser Heftigkeit und es zeigen sich sämmtliche Erscheinungen, welche man bei dem Versuche mit Aethylaldehyd beobachtet. Behandelt man den Rückstand der Einwirkung mit heisser Salzsäure, so krystallisirt nach dem Erkalten die Trigensäure der Allylreihe in farblosen, kammförmig vereinigten Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das Amoniumsalz der Säure liefert auf Zusatz von Silbernitrat einen weissen amorphen Niederschlag.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 759.)

Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Blausäure in alkoholischer Lösung. Von C. Bischoff. Verf. fand, dass Chlor und Cyanquecksilber stets wie Stenhouse (Ann. Chem. Pharm. 30, 93.) fand $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4$ entsteht, dass man aber bei Anwendung von alkoholischer Blausäure, in der Mehrzahl der Fälle eine andere Verbindung erhält, welche die Zusammensetzung $C_8H_{15}ClN_2O_4$ besitzt. Die Eigenschaften des neuen Körpers sind denen der bekannten Verbindung sehr ähnlich. Er krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bedeutend weicher sind als die Krystalle des Stenhouse'schen Körpers; der Schmelzpunct ist 147°, die Verbindung ist

leicht in Aether und Alkohol löslich, ebenso in erwärmter Salpetersäure, aus welcher Lösung sie durch Wasser wieder gefällt wird. Salzsäure löst sie nicht. Schwefelsäure löst sie unter Erwärmung zu einer gelben Lösung auf. Beim Erhitzen dieser Lösung wird Alkohol und Kohlensäure aus der Verbindung abgespalten unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsulfat und schwefliger Säure. Natronlauge und Barytwasser zersetzen den Körper ebenfalls in Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak. Mit Salzsäure in Röhren eingeschlossen, giebt er Kohlensäure, Chloräthyl und Salmiak. Sämmtliche Zersetzungen gehen unter theilweiser Verkohlung vor sich. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht eine zähe, gelblichbraune aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 760.)

Beobachtungen vermischten Inhalts. Von A. W. Hofmann. — 1. *Zur Kenntniss des Aldehydgrüns.* Das breiartige Rohproduct des Aldehydgrüns enthält noch Natriumsulfat und Natriumacetat; durch Waschen mit warmem Wasser wurde es von diesen beiden, sowie allen übrigen Mineralbestandtheilen befreit, so dass eine Probe auf dem Platinblech verbrannt keinen feuerbeständigen Rückstand hinterliess. Es sind viele Versuche angestellt worden, die so gereinigte Verbindung zu krystallisiren oder in eine krystallisirte Verbindung überzuführen, alle ohne Erfolg. Es blieb nichts anderes übrig, als das ausgewaschene Grün in Alkohol zu lösen und die Lösung mit Aether zu fällen. Diese Fällung wurde zur Sicherung einer möglichst reinen Verbindung mehrfach wiederholt. Die schön grüne amorphe Masse erwies sich schwefelhaltig. Im luftleeren Raum ist das Grün $C_{27}H_{27}N_3S_2O$.

2. *Zur Geschichte der Aethylenbasen.* Als mehrere Kilogramme Bromäthylen mit alkoholischem Ammoniak gemischt stehen blieben, zeigte sich nach Monaten Abscheidung reichlicher Mengen einer weissen Verbindung, welche, von der Flüssigkeit getrennt, sich bei der Behandlung mit Wasser als ein Gemenge von Bromammonium mit einem amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslichen Körper erwies. Durch vielfach wiederholte Analysen zahlreicher Mengen verschiedener Darstellungen, wurde diese eigenthümliche Masse als Gemisch von Salzen des *Tetraaethylentriamin,* mit 1, 2 oder 3 Mol. Bromwasserstoffsäure erkannt $(C_2H_4)_4HN_3HBr$, $(C_2H_4)_4HN_3.2HBr$ und $(C_2H_4)_4HN_3 3HBr$. Durch längeres Kochen mit Ammoniak lässt sich die Bromwasserstoffsäure entfernen, indem entsprechende Hydroxylverbindungen entstehen, welche eben so wenig krystallinisch und löslich sind als die Salze. Aus den Hydroxylverbindungen lassen sich die übrigen Salze dieser Base erhalten.

3. *Ueber die Einwirkung des Cyans auf das Anilin.* Neben dem Cyananilin bildet sich eine rothe krystallinische Masse, welche in letzter Zeit einer eingehenden Prüfung unterworfen wurde. In geeigneter Weise gereinigt lieferte dieses Pulver schöne morgenrothe, violettschillernde Krystalle einer wohl krystallisirten einsäurigen Base von der Formel $C_{21}H_{17}N_5$, die ein in Nadeln krystallisirendes chlorwasserstoffsaures Salz $C_{21}H_{17}N_5,HCl$ gibt. Man kann annehmen, dass dieser Körper ein durch Cyananlagerung verändertes Triphenylguanidin sei, und in diesem Sinne die Base durch die Formel $C[N_3.H_2.(C_6H_5)_3].2CN$ darstellen. Längere Zeit mit verdünntem Alkohol erhitzt, (am besten unter Druck geht die Base unter Ammoniak- und Anilinabspaltung in Diphenylparabansäure über $C[N_3.H_2.(C_6H_5)_3].2CN + 3H_2O = CO.C_2O_2.N_2.(C_6H_5)_2 + 2H_3N + C_6H_7N$. Kocht man die alkoholische Lösung der Base längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt auch die Diphenylparabansäure, und man erhält schliesslich nur Ammoniak, Anilin, Kohlensäure und Oxalsäure.

4. *Einwirkung des Cyans auf das Triphenylguanidin.* Eine alkoholische Lösung des triphenylirten Guanidins verschluckt reichliche Mengen von Cyangas, und nach längerem Stehen setzt die gesättigte Lösung gelblich weisse Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Dieser

Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie der neben dem Cyananilin entstehende, nämlich $C_{21}H_{17}N_5$. Und nicht nur in der Zusammensetzung stimmt er mit diesem Nebenproducte, auch in seiner Constitution muss er demselben sehr nahe stehen. Nichtsdestoweniger genügt eine einfache Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen, um zu zeigen, dass hier nur Isomerie, nicht Identität statt hat. Hinsichtlich der Farbe, Krystallform und Löslichkeit geben sich die grössten Unterschiede zu erkennen, besonders scharf aber zeigt sich die Verschiedenheit im Verhalten zu den Säuren. Der aus dem Triphenylguanidin entstehende Cyankörper nimmt in Berührung mit Salzsäure eine tief gelbrothe Farbe an, offenbar in Folge der Bildung eines Salzes; allein vergeblich bemüht man sich, dieses Salz abzuscheiden. Schon nach einigen Augenblicken ist der rothe Körper unter Ammoniakabspaltung in eine schön krystallisirte gelbe Verbindung übergegangen, welche als *Oxalyltriphenylguanidin* $C.C_2O_2.N_3(C_6H_5)_3$ zu betrachten ist und nach der Gleichung $C_{21}H_{17}N_5 + 2H_2O = C_{21}H_{15}N_3O_2 + 2H_3N$ entsteht. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht liefert diese Verbindung unter Ausscheidung von Anilin Diphenylparabansäure $C_{21}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_6H_7N$, welche letztere schliesslich in Anilin, Oxalsäure und Kohlensäure zerfällt.

5. *Ueber eine neue Classe von Cyansäureäthern.* Eine eingehende Prüfung des mittelst Phosphorbase aus dem Phenylcyanat erhaltenen Körpers hat gelehrt, dass diese Verbindung weder mit dem Phenylcyanurat noch mit dem Phenylisocyanurat identisch ist. Der Schmelzpunct des aus dem Triphenylmelamin entstehenden Cyanurats liegt bei 260, der des dem Phenol entstammenden Isocyanurats bei 224; die durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 175°. Auch in ihren übrigen Eigenschaften weicht diese Verbindung von den bereits bekannten Cyanuraten ab. Ganz ähnliche Erscheinungen, wie diejenigen, welche man bei der Einwirkung der Phosphorbase auf das Phenylcyanat beobachtet, zeigen sich bei der Behandlung des Aethyl- und Methylcyanats mit dem Phosphorkörper. Das Aethylcyanat geht unter diesen Umständen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei der Temperatur des siedenden Wassers unter Druck in eine zähe Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Methylcyanat verwandelt sich bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin augenblicklich und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine Krystallmasse. Die unter Mitwirkung der Wärme aus dem Aethylcyanat entstehende Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 95°, ist also wohl mit dem bekannten Aethylcyanurat identisch. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Methylcyanurats liegt bei 175°; das Methylisocyanurat schmilzt bei 132°; die neue durch Polymerisation entstandene Verbindung schmilzt schon bei 98°.

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}(CO)_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)_3\\(C_6H_5)_3\end{matrix}\right\}N_3$$

Phenylcyanat. Neue Verbindung. Phenylcyanurat.

6. *Neue Bildungsweise der Isonitrile.* Senföl und 1 Mol. Triäthylphosphin geben wie bekannt, Harnstoffe, welche gleichzeitig Stickstoff und Phosphor enthalten. Das so erhaltene Triaethylphosphinsulfids gibt bei Erhitzung das Isonitril der Reihe: $[CS.C_3H_5.(C_2H_5)_3]NP = (C_2H_5)_3PS + C_3H_5.CN$. Auch Methyl-, Aethyl- und Amylsenföl zeigen ein vollkommen gleiches Verhalten. Beim Zusammentreffen von Phosphorbase mit den genannten Senfölen wird Wärme frei, der Geruch verschwindet offenbar in Folge der Bildung von den genannten Harnstoffen analogen Phosphor-Stickstoffverbindungen. Wird nunmehr die Mischung unter Druck erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten die prachtvollen Krystalle des Triäthylphosphinsulfids ab, während sich gleichzeitig das Isonitril der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe durch ihren furchtbaren Geruch zu erkennen geben.

7. *Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Amine.* Nach den bereits veröffentlichten Erfahrungen, welche durch vielfache Versuche in jüngster Zeit allgemeine Bestätigung gefunden haben, sind es nur die *primären* Amine, welche mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge Isonitrile zu liefern im

Stande sind. Da diese Reaction von ausserordentlicher Empfindlichkeit ist, und der Geruch des Isonitrils, obwohl je nach der Natur der Kohlenstoffgruppe, welche die Base enthält, verschieden, dennoch ein ganz unverkennbarer ist, so kann man alsbald ohne die geringste Schwierigkeit entscheiden, ob man es mit einer primären Base zu thun hat. Was die Ausführung des Versuches anlangt, so braucht man nicht mehr als einige Centigramme der Base in Alkohol zu lösen, die Lösung in einer Proberöhre mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu vermischen und alsdann nach Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelinde zu erwärmen; alsbald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit, die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt. Ist bei dem Versuche mit alkoholischem Kali und Chloroform der charakteristische Geruch eines Isonitrils nicht aufgetreten, so hat man jetzt noch die Frage zu beantworten, ob das zu untersuchende Amin ein secundäres oder ein tertiäres ist. Hier wird die Senfölbildung mit grossem Vortheil verwerthet. Durch Versuche ist festgestellt, dass sowohl die *primären* als auch die *secundären* Amine Senföle liefern. Man hat also, um die Gegenwart einer secundären Base zu erkennen, nur noch festzustellen, ob das untersuchte Amin sich in ein Senföl verwandeln lässt. Die Senföle besitzen gleichfalls, je nach der Reihe, in der man arbeitet, einen verschiedenen Geruch, allein der allgemeine Charakter des Geruchs und zumal die heftige Einwirkung auf die Schleimhaut der Nase sind allen Senfölen gemeinschaftlich. Man wird daher diesen Geruch unter allen Umständen leicht erkennen. Was die Ausführung des Versuches anlangt, so löst man einige Centigramme der Base in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff, und verdampft einen Theil des Alkohols. Alsdann erhitzt man die rückständige Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsaure Base enthält, mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Augenblicklich entsteht, falls eine primäre oder secundäre Base vorliegt, der heftige Geruch des Senföls der Reihe. Leider ist diese Reaction *nicht* eine ganz allgemeine. Der Nachweis, ob man es mit einer primären Base zu thun hat, gelingt in allen Fällen, ganz einerlei, ob man in der fetten oder aromatischen Reihe arbeitet, oder Körper untersucht, die beiden Reihen angehören. Nicht so, wenn es sich um eine secundäre Base handelt. In diesem Falle tritt die Senfölbildung unter den angegebenen Bedingungen nur dann ein, wenn das Amin entweder ein Glied der fetten Reihe oder aber ein Mischling ist, in welchem sich die Amidirung in der fetten Hälfte der Verbindung vollendet hat. Würde bei der Untersuchung einer aromatischen Verbindung die Senfölreaction ausbleiben, so müsste man zur Entscheidung der Frage, ob ein secundäres oder ein tertiäres Amin vorliegt, auf die alte Methode, Behandlung mit Jodmethyl u. s. w. zurückfallen. Wäre andererseits Senfölbildung eingetreten, so hätte man nicht nur die Substitutionsstufe des Amins ermittelt, sondern auch gleichzeitig eine bestimmte Auffassung über die Stellung des Ammoniakfragments gewonnen.

8. *Reaction auf Chloroform.* Wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von *Chloroform* nachzuweisen, zumal in Gegenwart anderer, dem Chloroform nahestehender Verbindungen, deren Eigenschaften denen des Chloroforms gleichen, so kann man sich mit grossem Vortheil seines Verhaltens zu den Monaminen in Gegenwart von Alkohol und Natriumhydrat bedienen. Der Geruch des entstehenden Isonitrils ist ein unfehlbares Merkmal der Anwesenheit des Chloroforms. Man stellt den Versuch einfach in der Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin — jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, leistet denselben Dienst — und alkoholischem Natriumhydrat eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaction unter Entwickelung des eigenthümlich riechenden Isonitrils. Es versteht sich von selbst, dass Bromoform und Jodoform genau dasselbe Verhalten zeigen wie Chloroform; auch beobachtet man die Reaction mit sämmtlichen, bei Einwirkung des Alkalis, Chloroform, Bromoform und Jodoform

liefernden Körpern. Versetzt man z. B. eine Auflösung von Chloral in Anilin mit alkoholischer Kalilösung, so entwickelt sich sofort mit grosser Heftigkeit der Dampf des Isonitrils. Das *Chloräthyliden* liefert mit alkoholischem Natriumhydrat und Anilin kein Isonitril, ist dadurch leicht vom Chloroform zu unterscheiden. Die hier empfohlene Reaction ist so empfindlich, dass sich 1 Th. Chloroform in 5000 bis 6000 Th. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt.

9. *Reaction auf Cyanursäure.* Wenn die Cyanursäure als solche und in nur irgend erheblicher Menge vorliegt, so wird man um sie zu erkennen, kaum einen anderen Weg einschlagen, als die Säure scharf zu trocknen und alsdann in einer kurzen engen Röhre zu erhitzen. Der Geruch des entwickelten Cyansäuredampfes ist so charakteristisch, dass man über die Gegenwart oder Abwesenheit der Säure nicht leicht im Zweifel bleiben kann. Hat man es dagegen mit einer Lösung von Cyanursäure zu thun, und ist die Säure in ausserordentlich geringer Menge vorhanden, so kann man sich mit grossem Vortheil der Schwerlöslichkeit des Natriumcyanurats in heisser concentrirter Natronlauge zur Erkennung der Säure bedienen. Zu dem Ende wird die Lösung zweckmässig auf einem Uhrglase, mit concentrirter Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit alsdann einige Augenblicke über einem Spitzbrenner erwärmt. Alsbald erscheinen von dem Puncte aus, wo die Flamme antrifft, prächtige feine Nadeln des cyansauren Salzes, welche, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist, beim Erkalten wieder verschwinden. Zur Ermittelung der Zusammensetzung des Salzes wurde eine grössere Menge der Krystalle aus siedender Natronlauge gefällt und noch heiss auf einen Trichter gebracht, dessen Rohr durch eine Glaskugel geschlossen war. Um das freie Alkali zu entfernen, muss mit Alkohol gewaschen werden, da sich das Salz in Wasser löst; so kommt es, dass der Verbindung leicht eine Spur Natriumcarbonat anhängt. Das Salz zeigt die Zusammensetzung: $Na_3C_3N_3O_3$.

10. *Ueber die Einwirkung der Essigsäure auf das Phenylsenföl.* Lässt man ein Gemenge von Phenylsenföl und Essigsäurehydrat einige Stunden lang unter Druck bei 130—140° auf einander einwirken, so entwickeln sich beim Oeffnen der Röhre Ströme von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit erstarrt beim Ausgiessen zu einer prachtvollen Krystallmasse, die man nur einmal aus Weingeist umzukrystallisiren braucht, um sie alsbald im Zustande vollkommener Reinheit zu haben. Das phenylirte Diacetamid gleicht dem Acetanilid in seinen Eigenschaften. Der Schmelzpunct liegt bei 111° (?). Mit den Alkalien erhitzt liefert das Phenyldiacetamid, wie zu erwarten war Anilin und essigsaures Salz. $CS.C_6H_5(N) + C_2H_3O.OH + CS.(C_6H_5)HN.O(OC_2H_3O)$ (?) und $CS.(C_6H_5)HN.O(OC_2H_3O) + C_2H_3O.OH = C_6H_5.(C_2H_3O)_2.N + CO_2 + H_2S$. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 761.)

Ueber chromsaures Nickeloxydul und chromsaures Nickeloxydulammoniak. Von E. A. Schmidt. — Chromsaures Nickeloxydul von der Zusammensetzung $3NiO, CrO_3 + 6HO$ (cfr. Frese D. Z. N. F. 6, 30) bildet sich nur dann, wenn bei der Fällung überschüssiges Nickelsalz vorhanden ist, z. B. durch Vermischen kochender Lösungen von 2 Mol. Nickelsulfat und 1 Mol. Kaliumchromat. Ist dagegen überschüssiges Chromat vorhanden, so entstehen unter übrigens gleichen Verhältnissen nickelärmere Niederschläge; bei Anwendung von 2 Mol. Kaliumchromat auf 1 Mol. Nickelsulfat erhielt Verf. ein Salz $5NiO, 2CrO_3 + 12HO$, bei Anwendung von 4 Mol. Kaliumchromat auf 1 Mol. Nickelsulfat ein Salz $2NiO, CrO_3 + 6HO$. Ein noch nickelärmeres Salz als das letztere erhielt Verf. nicht; im Gegentheil entstanden bei Anwendung von 10 oder 12 Mol. Kaliumchromat auf 1 Mol. Nickelsulfat Niederschläge, deren Zusammensetzung zwischen derjenigen der Salze $5NiO, 2CrO_3$ und $2NiO, CrO_3$ lag. — Rührt man basisches Nickelchromat noch feucht mit Ammoniak zu einem dünnen Brei an, leitet dann in diesen Ammoniakgas ein, bis die braune Farbe vollständig verschwunden

ist, so scheidet sich chromsaures Nickeloxydulammoniak als gelbgrünes krystallinisches Pulver ab, weitere Mengen desselben Salzes erhält man, wenn man in die Mutterlauge einige Krystalle von neutralem Ammoniakchromat bringt. Grössere und wohl ausgebildete prismatische Krystalle entstehen, wenn man die ammoniakalische Lösung des basischen Nickelchromats mit Alkohol schichtet; sie sind gelbgrün, zeigen in durchfallendem Lichte Dichroismus und zersetzen sich beim Liegen an der Luft, noch schneller beim Erwärmen unter Abgabe von Ammoniak. Malaguti und Sarzeau geben diesem Salze die Formel $NiO, CrO_3, 3NH_3 + 4HO$; Verf. fand dagegen das Salz wasserfrei, entsprechend der Formel $NiO, CrO_3, 3NH_3$ zusammengesetzt. (Ann. Ch. Ph. 156, 19.)

Ueber die Atomwärme des Stickstoffes in seinen festen Verbindungen. Von Joh. Tollinger. — Der Verf. hat seine Bestimmungen aus Beobachtungen am Chlorammonium und salpetersaurem Ammon abgeleitet und benutzte den Mischungsapparat von Pfaundler (Akad. z. Wien 54, [1868]) und berechnete die Werthe nach der ebenfalls von Pfaundler umgestalteten Formel (Pogg. Ann. 129, 102). Verf. fand die Wärmecapacität des Salmiaks = 0,38 und die des salpetersauren Ammons = 0,43 und daher für das Atomgewicht des Salmiaks = 53,5 und seine specifische Wärme = 0,38: seine Atomwärme = 20,33, ferner für das Atomgewicht des salpetersauern Ammon = 80 und seine spec. Wärme = 0,43, seine Atomwärme = 34,40. Setzt man die Atomwärme von H = 2,3, von O = 4 und von Cl = 6,4, so hat man: Atomwärme von (4H = 9,2) + (Cl = 6,4) = 15,6 und daher Atomwärme vom Stickstoff aus dem Salmiak abgeleitet 20,33—15,6 = 4,73, ferner (4H = 9,2) + (3O = 12,0) = 21,2, daher die Atomwärme von N_2 aus dem salpetersauren Ammon abgeleitet = 13,2, oder von N = 6,6. Wie man sieht, weichen die Werthe beträchtlich von einander ab. Der Verf. zieht aus seiner Untersuchung folgenden Schluss: die Abweichungen der spec. Wärmen der untersuchten Stickstoffverbindungen sind durch die Versuchsfehler allein nicht zu erklären, viel mehr müssen diese Unterschiede auf von der Wärme geleistete verschiedene innere Arbeit zurückgeführt werden, deren Einfluss besonders bemerklich wird, wenn die festen Verbindungen nicht bei Wärmegraden untersucht werden, die gleich weit von ihrem Schmelz- und Zersetzungspunkte liegen. (Akad. z. Wien. 61, 319.)

Verbesserter Regulator zur Erzielung constanter Temperaturen mit Leuchtgas. Von Th. Schorer. — Die bei dem Bunsen'schen Regulator im Trockenkasten erhitzte Menge von Quecksilber ist zu gross, als dass rasch sie der ausdehnenden und zusammenziehenden Wirkung von geringeren Temperaturschwankungen folgen sollte. Verf. hat nun den Regulator so verändert, dass das Quecksilber ganz ausserhalb des erhitzten Stromes liegt. Das Quecksilber befindet sich in einer Uförmigen Röhre. Der eine Schenkel ist geschlossen durch das in das Quecksilber eintredende Gaszuleitungsrohr, die andere Oeffnung aber trägt in einem Kautschukstopfen ein enges Glasrohr, durch welches das Uförmige Rohr in Verbindung steht mit einem leeren Probirgläschen, das oben durch einen Kautschukstopfen geschlossen ist, in dem das andere Ende des engen Glasrohrs ruht. Das Probirröhrchen befindet sich vorn in dem Raume, dessen Temperatur constant sein soll. Bei der geringsten Temperaturänderung wird sich das Luftvolum über dem Quecksilber ändern, das Quecksilber wird dem Drucke folgen nnd so leicht den Verschluss des Zuleitungsrohrs reguliren ohne selbst seine Temperatur zu ändern. (Z. anal. Chem. 1870, 213).

Oxydationsproducte des Durols.

II. Cumidinsäure.

Von Paul Jannasch.

Der neben der Cumylsäure (diese Zeitschr. N. F. 6, 449) bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure aus Durol entstehenden, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure kommt die Formel $C_{10}H_{10}O_4$ = Cumidinsäure zu, und ist dieselbe somit als eine zweibasische Säure zu betrachten, homolog mit Terephtalsäure, Phtalsäure, Isophtalsäure, Uvitinsäure und Xylidinsäure.

Es ist mir nach wiederholten Reinigungsversuchen gelungen, die Cumidinsäure selbst wie ihre Salze in gut charakterisirten Krystallindividuen zu erhalten. Sie unterscheidet sich durch die Fähigkeit, ziemlich grosse Krystalle und gut krystallisirte Salze zu bilden, von der Terephtalsäure und der Xylidinsäure, und stellt sich mehr der Phtalsäure, Isophtalsäure und der Uvitinsäure an die Seite.

Die Cumidinsäure ist so gut wie unlöslich in kaltem wie kochendem Wasser, kaum löslich in Aether und Benzol, leichter hingegen in siedendem Alkohol; mischt man letzterer Lösung ihr mehrfaches Volumen Benzol zu und lässt sie recht ruhig und lange über H_2SO_4 stehen, so krystallisirt die Säure daraus in langen, klaren unter einander verzweigten Prismen. Die Cumidinsäure sublimirt bei sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen in schmalen glänzenden und wasserhellen Tafeln. Bei der Verbrennung der Cumidinsäure wurden Zahlen gefunden, die genau mit den für die Formel berechneten übereinstimmten.

Cumidinsaurer Kalk, $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, lebhaft glänzenden, klaren und compacten Prismen, ist luftbeständig und kann bis 200^0, ohne sich zu bräunen, erhitzt werden.

Das Salz scheidet sich leicht aus kochender Lösung plötzlich aus und bedarf dann zu seiner Wiederauflösung einer bedeutend grösseren Menge Wasser als seiner ursprünglichen Leichtlöslichkeit entspricht.

Cumidinsaurer Baryt, $Ba.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Die Verbindung krystallisirt aus ihrer stark eingeengten Lösung in hübschen rhombischen, übereinandergeschobenen Tafeln von ausgezeichnetem Perlmutterglanz.

Da ich zur Fortsetzung meiner Arbeit über die Oxydationsproducte des Durols einer grösseren Menge dieses Kohlenwasserstoffs bedarf, so gedenke ich den sowohl zeitraubenden, als auch kostspieligen und verhältnissmässig nur geringe Ausbeute liefernden Weg der Darstellung des Durols vom Xylol aus zu verlassen und eine directe Methylirung des Steinkohlentheerölpseudocumols vorzunehmen, veranlasst einmal durch die von Fittig (Ann. Chem. Pharm. 147, 7) beobachtete Thatsache, dass das im gewöhnlichen Pseudocumol vorkommende Mesitylen unter den bekannten Verhältnissen einer Aufnahme

von Alkoholradicalen *nicht* fähig ist, und andererseits durch die Untersuchungen von Schaper (diese Zeitschr. N. F. 4, 545), zu Folge denen das Pseudocumol des Theers bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dieselben zwei einbasischen Säuren liefert wie das synthetisch dargestellte Trimethylbenzol.

Aus dem Gemisch von Verbindungen wird sich das Durol wahrscheinlich durch Destillation und Krystallisation abscheiden lassen.

Auch werde ich mich zur Gewinnung einer drei- und einer vierbasischen Säure aus Tetramethylbenzol einer von Berthelot (Ann.Chem. Pharm. 8. Supp. 46) mit Erfolg auf Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe angewandten verdünnten Lösung chemisch reiner Chromsäure bedienen, und vorläufig versuchsweise diese modificirte Oxydationsmethode auf die bei der Darstellung von Durol regenerirten ziemlich beträchtlichen Mengen von synthetischem Trimethylbenzol anwenden in der Hoffnung, vielleicht auf diese Weise eine der Fittig'schen Trimesinsäure entsprechende Isomere zu erhalten.

Zum Schluss erlaube ich mir die directe Synthese eines Trimethylbenzols aus Tribrombenzol zu reserviren, um dann im Stande zu sein, drei Kohlenwasserstoffe der Formel C_9H_{12} von verschiedenem Ursprunge untereinander genau vergleichen zu können.

Göttingen, Januar 1871.

Ueber einige Derivate der Propionsäure.

Von Fausto Sestini.

(Il nuovo cimento 4, 21.)

Der Verf. hat einige neue oder bisher wenig untersuchte Propionylverbindungen dargestellt.

Propionylamid C_3H_5O, H_2N. Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf abgekühltes Propionylchlorür erhielt der Verf. nur eine kleine Quantität von unreinem Propionylamid, neben einer andern Substanz deren Natur er nicht zu bestimmen vermochte und die vielleicht Di- oder Tripropionylamid war. Leichter erhält man das Amid dadurch, dass man ein Gemisch von Propionsäure-Aethyläther mit dem 5—6fachen Gewicht gesättigten Ammoniaks 3—4 Tage unter öfterem Umschütteln stehen lässt, dann zuerst auf dem Wasserbade und schliesslich neben Schwefelsäure verdunstet. Der syrupförmige, allmählich krystallisirende Rückstand wird mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand ausgepresst und aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt. Das Propionylamid ist farblos, leicht löslich in Alkohol, kaltem Aether und Chloroform. Aus Aether scheidet es sich in strahlig krystallinischen Massen oder in zu Gruppen oder Bündeln vereinigten Prismen ab, aus Chloroform in perlglänzenden Blättern. Es schmilzt zwischen 75 und 76° und erstarrt bei 55° wieder krystallinisch und sublimirt bei höherer Temperatur.

Salzsaures Propionylamid $(C_3H_5ONH_2)_2HCl$. Wenn man trocknes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amids leitet, so trübt sie sich und trennt sich bald in 2 Schichten, von denen die obere nur Aether und freie Salzsäure enthält. Die untere Schicht, welche die neue Verbindung enthält, wird noch einige Male mit Aether gewaschen und dann neben Schwefelsäure verdunsten gelassen. Die Salzsäure-Verbindung bildet nadelförmige Prismen, ist zerfliesslich, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether wenig löslich und reagirt sauer.

Quecksilber-Propionylamid $(C_3H_5O)_2HgH_2N_2$. Quecksilberoxyd löst sich wenn es mit einer wässrigen Lösung von Propionylamid einige Tage auf 50⁰ erwärmt wird. Beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt die Quecksilberverbindung in grossen farblosen quadratischen Tafeln, bei raschem Verdunsten dagegen in kleinen Prismen, sie ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser.

Propionylanilid (Phenylpropionylamid) $C_3H_5O.C_6H_5.HN$. Wurde durch tropfenweisen Zusatz von 5 Th. Propionylchlorür zu 10 Th. gut abgekühlten Anilins erhalten. Die Einwirkung ist eine äusserst heftige. Der so erhaltene Krystallbrei wird in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung aus. Auch durch Lösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kann sie gereinigt werden. Sie bildet kleine glimmerartige Blättchen, ohne Geruch, verändert sich an der Luft und im Sonnenschein nicht, schmilzt bei 92⁰ und erstarrt strahllich krystallinisch. Bei höherer Temperatur sublimirt es theilweise ohne Zersetzung. Bei 24⁰ lösen 100 Th. Wasser 0,42 Th., in siedendem Wasser ist es viel leichter und noch leichter in Alkohol und Aether löslich. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder anderen starken Säuren wird es in Propionsäure und Anilin gespalten. Verdünnte Alkalien wirken ebenso, aber langsamer. Setzt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Propionylanilid verdünnte Alkalilösung, so tritt keine Veränderung ein, concentrirte Alkalilauge (z. B. 1 Th. NaOH in 5 Th. H_2O) dagegen bewirkt sofort einen weissen flockigen Niederschlag. Kalilauge erzeugt diese Fällung weniger leicht als Natronlauge. Die reine Verbindung giebt mit unterchlorigsaurem Alkali und mit Goldchlorid sogleich keine Reaction, lässt man sie aber nur 24 Stunden mit unterchlorigsaurem Kali in Berührung, so färbt sie sich violett und Goldchlorid erzeugt bei gleicher Behandlung einen dunklen Niederschlag, offenbar weil die Verbindung unter diesen Verhältnissen langsam zersetzt wird.

Neutrales propionsaures Ammoniak $C_3H_5O.ONH_4$ bildet sehr lange, zarte Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliesst rasch an der Luft. Lässt man die sehr concentrirte Lösung des Salzes unter einer Glocke neben Schwefelsäure längere Zeit stehen, so bilden sich schöne quadratische Blättchen eines sauren Salzes $C_3H_5O.ONH_4 + C_3H_6O_2$ gemischt mit einer gewissen Menge von neutralem Salz. Wird das krystallisirte neutrale Salz in einer kleinen Retorte erhitzt, so entwickelt es Ammoniak und zwischen 130 und 150⁰ destillirt das saure Salz in Form einer farb-

losen Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrt. Dieses saure Salz krystallisirt in schönen hexagonalen Blättern, die bei 45° schmelzen und bei höherer Temperatur destilliren. Seine wässrige und alkoholische Lösung reagirt stark sauer.

Der *Propionsäure-Aether* lässt sich viel leichter durch Destillation eines Gemisches von 24 Th. Alkohol von 95 Proc., 18 Th. Propionsäure und 4 Th. Schwefelsäure, als nach der Methode von Gottlieb und von Limpricht und Uslar darstellen.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diallyl.

Von W. R. Jekyll.

(Chem. News 22, 221.)

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Diallyl war durch Einwirkung von Natrium auf Jodallyl erhalten und siedete bei 59°. Da conc. Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit auf das Diallyl einwirkt, wurde letzteres mit ungefähr dem gleichen Volumen reinen Paraffinöls, von 55—60° Siedepunkt verdünnt und zu diesem Gemisch unter häufigem Umschütteln allmählich conc. Schwefelsäure in kleinen Portionen gesetzt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die untere Schicht von Schwefelsäure, welche alles Diallyl aufgenommen hatte, von dem aufschwimmenden Oel getrennt und mit Wasser verdünnt, wodurch sich ein dunkel gefärbtes Oel ausschied, welches leichter als Wasser war. Das Ganze wurde darauf der Destillation unterworfen. Es ging schon unter 100° ein leichtes Oel über. Um jede Spur von Paraffinöl zu beseitigen, wurde dieses nochmals in Schwefelsäure aufgelöst und die obigen Operationen wiederholt. Schliesslich wurde es über Chlorcalcium getrocknet und noch einige Stunden über Kalium erwärmt. Das Oel wurde so rein erhalten und siedete constant bei 93°. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_{12}O$. Es ist leicht löslich in conc. Schwefelsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas löslich in Wasser, riecht ätherisch pfeffermünzartig und wird weder von Kalihydrat noch von Kalium angegriffen. Mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure giebt es eine blaue Reaction, ähnlich der durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugten. Dieser Körper ist bereits von Würtz durch Behandeln von Zweifach-Jodwasserstoff-Diallyl mit Silberoxyd erhalten und als *Diallylmonohydrat* bezeichnet worden. Er ist jedoch wie Würtz auch schon richtig erkannt hat kein Hydrat und der gleichfalls von Würtz vorgeschlagene Name *Hexylen-Pseudoxyd* ist jedenfalls passender. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure liefert es nur Kohlensäure und Essigsäure. Wassertsoff im Entstehungszustand (aus Natriumamalgam) wirkt nicht nicht darauf ein. Jodwasserstoff-

säure wirkt schon in der Kälte ein. Einige Gramm wurden mit einem Ueberschuss von rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 4 Stunden auf 100° erhitzt. Es hatte sich eine schwere rothe Flüssigkeit gebildet. Der ganze Röhreninhalt wurde unter Zusatz von etwas Phosphor destillirt und das übergegangene Jodür vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und in einem luftverdünnten Raume rectificirt. Es fand theilweise Zersetzung unter Bildung von Jodwasserstoffsäure, etwas freiem Jod und Abscheidung einer theerigen Masse statt. Nach einer abermaligen Destillation im Vacuum und dem Trocknen über Kalihydrat wurde eine Flüssigkeit erhalten, die unter gewöhnlichem Luftdrucke bei 165—167° siedete. Das ist der Siedepunkt von Erlenmeyer und Wanklyn's β-Hexyljodid, mit dessen Formel auch die Resultate mehrerer Jodbestimmungen harmonirten. Aus diesem Jodür wurde Hexylwasserstoff bereitet, welcher bei 68—69° siedete. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte das Jodür Kohlensäure und keine andere organische Säure als Essigsäure, während das β-Hexyljodür daneben noch Buttersäure liefert.

Die Schwefelsäure, welche beim Abdestilliren des Hexylen-Pseudoxyds zurückgeblieben war, enthielt keine organische Sulfosäure gelöst.

Polymere des Diallyls. Nachdem das Hexylen-Pseudoxyd von der verdünnten Schwefelsäure abdestillirt war, blieb auf der Oberfläche derselben noch eine Schicht von Kohlenwasserstoffen. Diese wurde abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillation über Natrium konnten daraus 3 verschiedene Portionen von 205—215°, von 240—245° und von 275—285° abgeschieden werden. Die Analyse aller drei Portionen ergab dieselbe procentische, der Formel C_6H_{10} entsprechende Zusammensetzung.

Zur Kenntniss des Phenylxanthogenamids. Von A. W. Hofmann. — Aethyldisulfocarbonsulfid (Aethylbioxysulfocarbonat), nach Debus dargestellt, giebt mit Anilin unter gleichzeitiger Schwefelausscheidung *Phenylxanthogenamid* (halbgeschwefeltes Phenylurethan) und Xanthogensäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\(CS)_2\end{matrix}\right\}O_2S_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = S + \left.\begin{matrix}(CS)(C_6H_5)HN\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}CS_2O,$$

ein Theil der letzteren geht bei Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Austreten von Alkohol in diphenylirten Schwefelharnstoff über

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}CS_2O + 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) = \left.\begin{matrix}(CS)\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2S.$$

Dies *Phenylxanthogenamid* ist identisch mit dem früher beschriebenen Phenylxanthogenamid. Es ist in Alkohol *löslicher* als Schwefelharnstoff und ist nach Groth's ausführlichen Messungen triklin.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 772.)

Ueber die Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäther. Von A. W. Hofmann. — Die Trennungsmethode (Berl. Berichte 3. 109. oder d. Z. N. F. 6, 495 und Lond. R. Soc. Proc. 11, 66.) besteht bekanntlich in der Behandlung des *wasserfreien* Gemisches der drei Amine mit *wasserfreiem* Oxaläther. Das *Aethylamin* geht in das schönkrystallisirende in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche *Diäthyloxamid* über $2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right]+\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2=\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2+2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\right]$. Aus dem *Diäthylamin* entsteht *diäthyloxaminsaurer Aethyläther*, eine in Wasser unlösliche bei 250—254° siedende Flüssigkeit, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N+\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_2=\left.\begin{matrix}(C_2O_2)(C_2H_5)_2N\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2+\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$. Das *Triäthylamin* wird bei der Behandlung mit Oxalsäureäther nicht verändert. Nachdem man den Alkohol und das Triäthylamin abdestillirt hat, wird der Rückstand von Diäthyloxamid und Diäthyloxaminsäureäther auf 0° abgekühlt und durch Filtration geschieden. Durch Behandlung mit Natriumhydrat erhält man schliesslich aus dem starren Diäthyloxamid Aethylamin, aus dem flüssigen Diäthyloxaminsäureäther Diäthylamin. Statt die Trennung des Diäthyloxamids von dem Diäthyloxaminsäureäther durch Abkühlen und Filtriren zu bewerkstelligen, kann man auch das Gemenge mit siedendem Wasser behandeln, wobei sich das Diäthyloxamid auflöst und der Diäthyloxaminsäureäther als Oel auf der Flüssigkeit schwimmt, sich aber leicht zersetzt und die wässrige Lösung verunreinigt. (Heintz, Ann. Chem. Pharm. 107, 43. Hofmann, Lond. R. S. Proc. 11, 526 Note). Die Einführung des über Chlorcalcium getrockneten reinen Oxalsäureäthers in das Gemenge der mittelst Kaliumhydrat scharf entwässerten Aethylbasen geschieht durch einen Hahntrichter. Selbst wenn man sehr langsam eintropfen lässt, erwärmt sich das Gemenge sehr stark, und man würde viel Base verlieren, wenn nicht das Glasgefäss, in welchem die Mischung erfolgt, mit einem guten Rückflusskühler verbunden wäre. Was die Menge des Oxaläthers anlangt, so muss man kein Bedenken tragen, einen tüchtigen Ueberschuss anzuwenden. 10 Gewichtstheile Aethylamin brauchen zur Diäthyloxamidbildung 162 Th. Oxaläther, 100 Th. Diäthylamin zur Umwandlung in Diäthyloxaminsäureäther 200 Th. Oxaläther. Man wird daher, da die Mischung stets eine nicht unbedeutende Menge Triäthylamin enthält, in der Regel vollkommen ausreichen, wenn man auf 100 Th. des Gemenges 150 Th. Oxaläther anwendet. Die heiss gewordene Mischung, welche beim Erkalten zu einer weichen Krystallmasse erstarren würde, wird noch warm in einen emaillirten Autoclaven gebracht und dieser mehrere Tage lang im Wasserbade erhitzt. Ist auf diese Weise die Reaction vollendet, so lässt man erkalten, öffnet die Schlussschraube des Autoclaven, verbindet denselben mit einem guten Kühlapparat und destillirt im Kochsalzbade, bis Alkohol und Triäthylamin nicht länger übergehen. Das Destillat mit Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade eingedampft, bis sich aus der geschmolzenen Masse kein brennbares Gas (Alkoholdampf) mehr entwickelt, liefert eine faserige, nicht zerfliessliche Krystallmasse von chlorwasserstoffsaurem Triäthylamin. Der nach dem Abdestilliren des Triäthylamins in der Retorte bleibende Rückstand, welcher beim Erkalten eine halb starre, halb flüssige Masse bildet, wird nun in eine Kältemischung gestellt und alsdann auf ein Leinwandfilter geworfen und nach dem Abtropfen gepresst. Der gepresste Krystallkuchen liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser reines Diäthyloxamid, welches als solches aufbewahrt wird, um jeder Zeit durch Destillation mit Kaliumhydrat schnell reines Aethylamin zu liefern.

Die von dem Diäthyloxamid abgepresste Flüssigkeit besteht fast ganz aus diäthyloxaminsaurem Aethyläther, welchem noch kleine Mengen von Alkohol, Triäthylamin, ferner Spuren von Diäthyloxamid und schliesslich überschüssiger Oxalsäureäther beigemengt sein können. Man rectificirt diese

Flüssigkeit; die erste Fraction enthält Alkohol, Triäthylamin und kleine Mengen von Diäthyloxamid, die letzte Fraction Oxalsäureäther. Eine mittlere zwischen 250° und 254° siedende Fraction besteht aus reinem Diäthyloxaminsäureäther, welcher als Rohmaterial für die Darstellung von reinem Diäthylamin aufbewahrt wird. Bei den eben besprochenen Versuchen wurden mehrere Kilogramme reinen Diäthyloxaminsäureäthers gewonnen.

Die Nebenproducte, welche bei dem Hergang abfallen, dürfen nicht unverwerthet bleiben. Die bei dem Umkrystallisiren des Diäthyloxamids bleibende Mutterlauge liefert bei der Destillation mit Kalilauge ein Gemenge von Aethylamin und Diäthylamin, welches ganz passend für Vorlesungszwecke verwendbar ist. Die bei der Darstellung des diäthyloxaminsauren Aethers besonders aufgesammelte erste und letzte Fraction wird am Besten für eine neue Darstellung im Grossen aufgehoben.

Verf. hat früher angegeben, dass sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das als Nebenproduct bei der Fabrication des Chlorals auftretende rohe Chloräthyl die drei Aethylbasen in nahezu gleicher Menge bilden, jetzt, nachdem die Trennung mehrfach bewerkstelligt worden ist, zeigt es sich, dass das Diäthylamin stets wesentlich vorwaltet.

(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 776.)

Ueber das Isobutylbenzol und Isobutylanisol. Von Joh. Riess. — Nur eine starke Abkühlung vermittelst Eis und Kochsalz, sowie ein ganz allmäliges Eintragen des Natriums in die mit vielem Aether verdünnte grosse Menge des Gemisches von Brombenzol u. Isobutylbromür liess eine kleine Menge einer wasserhellen, äusserst angenehm und stark riechenden Flüssigkeit vom Siedepunct 159—161° gewinnen, die nach Analyse und Dampfdichtebestimmung sich als *Isobutylbenzol* $C_6H_5.(CH_2.CH(CH_3)_2)$ erwies. Sein specifisches Gewicht ist 0,8577 bei 16°. Die Brom- und Nitroverbindungen sind mehr oder weniger angenehm riechende, undestillirbare, nicht erstarrende Oele; auch die aus dem Mononitroisobutylbenzol dargestellte Amidoverbindung bildet weder ein krystallisirbares salzsaures Salz, noch ein solches Platindoppelsalz. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oxydiren das Isobutylbenzol, wie zu erwarten war, zu Benzoësäure. Nur das Bariumsalz der Sulfosäure, welches auf gewöhnliche Weise dargestellt wurde, bildet schöne weisse Krystallplättchen, die in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leicht löslich sind, schwer dagegen in absolutem Alkohol und Aether. Auch die freie Sulfosäure bildet schöne, wasserhelle, rhomboëdrische Nadeln. 1. Das *Isobutylanisol* oder *der Isobutyläther des Phenols* $C_4H_9-O-C_6H_5$ bildet sich leicht bei mehrstündigem Digeriren äquivalenter Mengen von Phenol, Isobutylbromid und Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung, und wird als ein stark anisolartig riechendes, wasserklares, mit der Zeit etwas gelblich werdendes Oel vom Siedepunct 198° und vom spec. Gew. 0,9388 bei 16° erhalten. Das Bariumsalz der Sulfosäure konnte nur durch Ausfällen der wässerigen Lösung mittelst Alkohol als weisses Pulver erhalten werden. Rauchende Salpetersäure wirkt selbst bei starker Abkühlung äusserst heftig und unter Verkohlung auf das Anisol ein. 2. Das *Para-* und *Orthonitroisobutylanisol* stellte Verf. nach vielen anderweitigen Versuchen am Vortheilhaftesten durch Erhitzen der trockenen Kalisalze der Nitrophenole mit überschüssigem Isobutylbromid auf 180° dar; gereinigt wurden sie durch Ueberdestilliren im Wasserdampfstrome. Der Parakörper ist ein gelbes, allmälig röthlich werdendes Oel von starkem, nicht unangenehmen Geruche, bei 275—280° fast unzersetzt destillirbar, vom spec. Gewicht 1,1361 bei 20°; der Orthokörper dagegen ein dunkelbraunes Oel von äusserst eigenthümlichem, angenehm süsslichen Geruch und süssem, brennenden Geschmack, bei 285—290° nur unter starker Zersetzung und unter Auftreten eines äusserst unangenehmen Geruches destillirbar, vom spec. Gew. 1,1046 bei 20°. Bei —20° werden beide Körper noch nicht fest. Weder wässerige noch alkoholische Kalilauge bewirken eine Zersetzung. Zinn und Salzsäure führen beide Körper in alkoholischer Lösung

leicht in Amidoderivate über, von denen das salzsaure Salz des Parakörpers durch seine schöne Krystallform in weissen, zweigförmig verwachsenen Nadeln, seine schon bei 100° erfolgende Sublimirbarkeit in dendritenähnlichen, weissen Flocken, sein gut, in braunrothen Prismen krystallisirendes Platinsalz sich auszeichnet, während der betreffende Orthokörper ein kaum krystallinisches, beim Erhitzen sich vollständig zersetzendes salzsaures Salz und ein ungemein leicht lösliches, schlecht krystallisirendes, hellgelbes Platinsalz bildet. Die freien Amidobasen, in Form weisser Flocken ausfallend, zersetzen sich beide leicht, jedoch die Orthobase bei weitem schneller. Rauchende Salpetersäure verwandelt beide Mononitroanisole in ein und dasselbe Binitroanisol, welches auch aus Paranitrophenol und Orthonitrophenol erhalten wird, ein braunes, schweres, geruchloses Oel, welches durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt wird. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 779.)

Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure. Von W. E. Judson. — *Trichloressigsäure.* *Chloral* $CCl_3.COH$ löst sich in rauchender Salpetersäure ohne irgend welche Reaction auf; lässt man die Mischung 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die Umwandlung in Trichloressigsäure vollendet. Beim Erwärmen erfolgt die Oxydation in wenigen Augenblicken. Die *Trichloressigsäure* siedet bei 195°. *Bleisalz* $Pb(C_2Cl_3O_2)_2 + H_2O$. Grosse rhombische Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind, sich aber nur schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether lösen. Das Salz wurde durch Neutralisiren einer concentrirten Lösung von Trichloressigsäure mit Bleicarbonat dargestellt. Für die Bleibestimmung wurde das Salz bei 100° getrocknet. *Kupfersalz* $Cu(C_2Cl_3O_2)_2 + 6H_2O$. Wohlausgebildete dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, welche man durch sorgfältiges Neutralisiren von Trichloressigsäure mit Kupfercarbonat erhält; ein Ueberschuss von Kupfercarbonat muss vermieden werden, da er die Säure unter Chloroformentwicklung zersetzt. Das Salz verliert das Wasser über Schwefelsäure und selbst schon an der Luft. *Trichloracetanilid* $(C_6H_5.C_2Cl_3O.H)N$. Anilin und Trichloracetylchlorid wurden in Gegenwart des 4–6fachen Volums Aether mit einander vorsichtig in Berührung gebracht. Beim Abdampfen der vom chlorwasserstoffsauren Anilin abfiltrirten ätherischen Lösung bleibt die Verbindung krystallinisch zurück. Aus heissem Alkohol wird sie in Gestalt silberglänzender Schuppen erhalten. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, selbst in siedendem Wasser löst sie sich nur wenig auf. Schmelzpunct: 82°. *Trichloracettoluidid* $(C_7H_7.C_2Cl_3O.H)N$. Schöne, wohlausgebildete, sechsseitige, oft zolllange Prismen, dargestellt wie die entsprechende Anilinverbindung. Schmelzpunct 102°. *Trichloressigsäure-Isobutyläther* $C_4H_9.O.C_2Cl_3O$. Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwerer wie Wasser, bei 187–189° siedend. Zur Darstellung wurden 2 Mol. Isobutylalkohol, 2 Mol. Trichloressigsäure und 1 Mol. Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, der Aether alsdann abdestillirt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

Trichlorcrotonsäure. Die durch Oxydation von Crotonchloral mit Salpetersäure unter Abkühlung dargestellte Trichlorcrotonsäure krystallisirt in farblosen strahlenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 44° schmelzen; der Erstarrungspunct liegt bei 40° (?); Siedepunct 236—238°. Die Crotonverbindung zerstört die Haut. Die Trichlorcrotonsäure nimmt 33 Proc. Wasser auf; andererseits bedarf 1 Th. Säure 25 Th. Wasser zur Lösung. Durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure wird der Trichlorcrotonsäure mehr oder weniger Chlor entzogen, die entstehenden Producte sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, besonders schön krystallisirt die Monochlorcrotonsäure, welche bei einem Versuche erhalten wurde. Diese Säure $C_4H_5ClO_2$ schmilzt bei 95°. *Kaliumsalz* $KC_4H_2Cl_3O_2$. Bei der Darstellung muss das Kaliumcarbonat langsam und in kleinen Mengen zu nicht allzuconcentrirter Säure gesetzt werden, um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden,

welche die partielle Zersetzung der Säure veranlassen würde. Das sehr hygroskopische Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Prismen, welche in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. *Ammoniumsalz* $(H_4N)C_4H_2Cl_3O_2$. Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether. *Bleisalz* $Pb(C_4H_2Cl_3O_2)_2 + 2H_2O$. Das Salz ist löslich in Aether, auch in Alkohol, schwerlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Zur Darstellung wurde eine ätherische Lösung der Säure mit einem Ueberschuss frischgefällten Bleicarbonats geschüttelt, das ungelöste Carbonat abfiltrirt und die ätherische Lösung verdampft. Beim langsamen Verdampfen des Aethers krystallisirt das Salz in büschelförmig verzweigten Nadeln. *Silbersalz* $AgC_4H_2Cl_3O_2$. Eine mässig verdünnte Lösung von Trichlorcrotonsäure wurde mit ein Paar Grammen gut ausgewaschenen Silberoxyds versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt. In die klare Lösung wurde nunmehr Silbernitrat gegossen und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und im luftleeren Raum getrocknet.

Trichlorcrotonsäure-Aethyläther $C_4H_2Cl_3O.OC_2H_5$. Die Bildung des Aethers erfolgt durch Digestion gleicher Molecüle Säure und Alkohol in geschlossener Röhre bei 100°. Schon nach Verlauf einiger Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, von denen die untere der gebildete Aether, die obere das ausgeschiedene Wasser ist. Der Aether wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer wie Wasser. Der Siedepunct liegt bei 212°.

Chlorid der Trichlorcrotonsäure $C_4H_2Cl_3OCl$. Diese Verbindung wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphorchlorid bei 120° erhalten. Der Siedepunct des Chlorids liegt ungefähr bei 162—166°. Von Wasser, in dem es untersinkt, wird das Chlorid nur langsam zersetzt, von Alkohol augenblicklich unter Bildung von Trichlorcrotonsäure-Aether, ebenso von Ammoniak, Anilin und Toluidin, welche alsbald die Ausscheidung des Amids, des Anilids und Toluidids bedingen.

Trichlorcrotonamid $C_4H_2Cl_3O.NH_2$. Die Darstellung aus dem Chloride der Trichlorcrotonsäure ist bereits angegeben worden. Da die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich ist, so braucht man nur das Chlorid mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit zu übergiessen; der Salmiak bleibt in Lösung. Zur Reinigung wird das Amid aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus alkoholischer sowohl als ätherischer Lösung wird es in silberglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunct 96°.

Silbertrichlorcrotonat in einem Kolben am Rückflusskühler mit Wasser erhitzt, bewirkt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, und in dem Kühlapparat verdichten sich ölige Tropfen unter Chlorsilberabscheidung. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel war *Dichlorallylen* $C_3H_2Cl_2$. Dies ist unlöslich in Wasser, in dem es untersinkt, hat einen starken Geruch, siedet bei 78° und verbindet sich leicht mit Brom. Crotonchloral und Barythydrat oder Trichlorcrotonsäure und verdünnte Alkalien geben ebenfalls Dichlorallylen. $C_4H_3Cl_3O + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_2$ und $C_4H_3Cl_3O_2 + H_2O = C_3H_2Cl_2 + HCl + CH_2O_3$.

Lässt man auf eine wässerige Lösung von Trichlorcrotonsäure einen Ueberschuss von Silberoxyd oder auch von Alkali einwirken, so ist die Ausbeute an Dichlorallylen nur eine geringe, da weiter gehende Zersetzung eintritt.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral. 50 Grm. Crotonchloral und 70 Grm. Pentachlorid wurden in einer Retorte mit Rückflusskühler gemengt und längere Zeit auf 110—120° erhalten. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei 130 und 210°. Sie wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Auch jetzt noch erwies sie sich bei der Destillation als eine Mischung, aus der sich aber

purch Fractionirung ein bei 200° siedendes Tetrachlorcrotonylen $C_4H_2Cl_4$ abschneiden liess. $C_4H_3Cl_3O + PCl_5 = PCl_3O + HCl + C_4H_2Cl_4$. Die Verbindung nimmt leicht Brom auf. (Deut. chem. G. Berlin. 1870, 782.)

Ueber die Producte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd. Von G. Krämer. — Da Würtz behauptet hat, Chlor und Aldehyd mit Chlorkohlenstoff verdünnt gäben *Chloracetyl* und eine Verbindung $C_4H_7ClO_2$, hat Verf. den Versuch von Würtz genau wiederholt, aber weder Chloracetyl noch die Verbindung $C_4H_7ClO_2$ in irgend erheblicher Menge finden können, sondern fand seine und Pinner's Versuche *vollständig bestätigt*.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 790.)

Ueber die Molecularwärmen der Schwefelsäurehydrate und deren Verbindungswärmen beim Mischen mit Wasser. Von L. Pfaundler. — Julius Thomsen hat bei Gelegenheit der Mittheilung seiner Arbeiten (Berliner Ber. 13. Heft oder diese Zeitschr. N. F. 6, 659) auch drei Bestimmungen von Molecularwärmen der ersten 3 Schwefelsäurehydrate, die Verf. früher veröffentlicht hatte, in Vergleich gezogen. Verf. findet dadurch Veranlassung, spätere, genauere Beobachtungen mitzutheilen, welche zwar im Wesentlichen nach demselben Verfahren, aber mit viel grösseren Substanzmengen angestellt worden sind.

Temperatur-Intervall von 22° C.	Wärmecapacität			Molecularwärme		
bis:	SH_2O_4	$SH_2O_4 + H_2O$	$SH_2O_4 + 2H_2O$	S_2HO_4	$SH_2O_4 + H_2O$	$SH_2O_4 + 2H_2O$
60° C.	—	—	0,442	—	—	59,228
70 -	—	0,444	0,446	—	51,504	59,764
80 -	0,355	0,447	0,450	34,790	51,852	60,300
90 -	0,356	0,450	0,455	34,888	51,200	60,970
100 -	0,358	0,454	0,459	35,084	52,664	61,506
110 -	0,359	0,458	0,462	35,182	53,128	61,908
120 -	0,360	0,461	0,466	35,280	53,476	62,444
130 -	0,362	0,465	0,470	35,476	53,940	62,980
140 -	0,364	0,469	0,474	35,672	54,404	63,516
150 -	0,365	0,472	0,478	35,770	54,752	64,032
160 -	0,367	0,475	0,482	35,966	55,100	64,588
170 -	0,370	0,479	—	36,260	55,564	—
180 -	—	0,482	—	—	55,912	—

Bei dieser Gelegenheit theilt Verf. auch noch die Ergebnisse mit, welche die Umrechnung der von ihm früher veröffentlichten Verbindungswärmen auf die von ganzen Moleculargewichten entwickelten ergeben hat. Dabei ist wiederum das Moleculargewicht, wie früher für $SH_2O_4 = 98$, $SH_2O_4 + H_2O = 116$ u. s. w. gewonnen.

Wärmeentwicklung in Calorien (1 *Grm.* 1° *C.*) *per Moleculargewicht.*

I.	SH_2O_4	mit Ueberschuss	17754
	$SH_2O_4 . H_2O$	- -	10921
	$SH_2O_4 . 2H_2O$	- -	7617
	$SH_2O_4 . 3H_2O$	- -	6106
	$SH_2O_4 . 4H_2O$	- -	4844
	$SH_2O_4 . 5H_2O$	- -	3955
	$SH_2O_4 . 6H_2O$	- -	3241
	$SH_2O_4 . \frac{1}{2}H_2O$	- -	13984
	$SH_2O_4 . 1\frac{1}{2}H_2O$	- -	9133
	$SH_2O_4 . 2\frac{1}{2}H_2O$	- -	6729

SH_2O_4 mit	H_2O	6833
- -	$2H_2O$	10137
- -	$3H_2O$	11647
- -	$4H_2O$	12910
- -	$5H_2O$	13798
- -	$6H_2O$	14513
- -	Ueberschuss	17754

$SH_2O_4.H_2O$ mit	H_2O	3305
- -	$2H_2O$	4815
- -	$3H_2O$	6077
- -	$4H_2O$	6966
- -	$5H_2O$	7680
- -	Ueberschuss	10921

$SH_2O_4.2H_2O$ mit	H_2O	1510
- -	$2H_2O$	2772
- -	$3H_2O$	3661
- -	$4H_2O$	4376
- -	Ueberschuss	7617

$SH_2O_4.3H_2O$ mit	H_2O	1262
- -	$2H_2O$	2151
- -	$3H_2O$	2866
- -	Ueberschuss	6106

$SH_2O_4.4H_2O$ mit	H_2O	889
- -	$2H_2O$	1603
- -	Ueberschuss	4844

$SH_2O_4.5H_2O$ mit	H_2O	714
- -	Ueberschuss	3955

SH_2O_4 mit	$SH_2O_4.H_2O$	708
- - -	$.2H_2O$	3528
- - -	$.3H_2O$	5614
- - -	$.4H_2O$	7365
- - -	$.5H_2O$	8252

$SH_2O_4.H_2O$ mit	$SH_2O_4.2H_2O$	272
- - -	$3H_2O$	1794
- - -	$4H_2O$	2308
- - -	$5H_2O$	2664

$SH_2O_4.2H_2O$ mit	$SH_2O_4.3H_2O$	266
- - -	$4H_2O$	248
- - -	$5H_2O$	—
- - -	$6H_2O$	1169

$SH_2O_4.3H_2O$ mit	$SH_2O_4.4H_2O$	—
- - -	$5H_2O$	373

Diese Zahlen sind sämmtlich nach bekannten Prinzipien aus der unter I. angeführten Zahlengruppe berechnet worden.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 798.)

Zur Geschichte der Amidotoluylensulfosäuren. Von H. L. Buff. — Lässt man rauchende Schwefelsäure auf *Toluidin* einwirken, so erhält man 2 isomere Säuren. Eine rhomboëdrische Säure, welche mit 1 Atom H_2O krystallisirt, ist schwerer löslich in Wasser, als eine nadelförmige, und sie ist fast unlöslich in Alkohol, worin die nadelförmige leicht löslich ist. Dieses Verhalten gegen Alkohol wurde zur Trennung der beiden Säuren benutzt. Bei der Analyse der nadelförmigen Säure fand sich, dass sie $^1/_2$ Atom Krystallwasser enthält, welches früher übersehen worden ist. Die nadelförmige Säure $C_6H_3.CH_3NH_2.SO_2OH + \frac{1}{2}H_2O$ gab bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat ein braunes, in der Vorlage erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit heissem Wasser behandelt, wobei etwas flüssige, dunkelgefärbte Masse zurück blieb. Die heisse Lösung wurde durch ein feuchtes Filter filtrirt; beim Erkalten schieden sich farblose, nadelförmige Krystalle ab. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt, eingedampft und mit $PtCl_4$ vermischt, wobei eine reichliche Fällung gelber, glänzender Krystallblättchen eintrat. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 40° und erstarrten bei 37—38°. Reines *Toluidin* derselben Art, wie zur Darstellung der Sulfosäure benutzt war, zeigte ein gleiches Verhalten gegen Wasser und gleiche Schmelz- und Erstarrungspuncte, wie die aus der Sulfosäure zurückgebildete Base. Hiernach giebt die nadelförmige Amidotoluylensulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Toluidin. Beim Kochen mit Kalilauge erleidet sie keine Zersetzung. Die rhomboëdrische Säure wurde in hellgelben, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Sie erlitt beim Kochen mit Kalilauge ebenfalls keine Zersetzung. Die Salze der rhomboëdrischen Säure sind meist leicht löslich in Wasser und krystallisiren schwierig. $NC_7H_8NaSO_3$ wurde analysirt. Bei der trockenen Destillation mit

---

[1]) Man vergleiche übrigens die Abhandlung von Bek und Malyscheff diese Zeitschrift N. F. 5, 209, die wesentlich zu denselben Ergebnissen führt.

festem Kalihydrat gab diese Säure eine ölige Base, welche weder mit Säuren, noch mit Salzsäure und Platinchlorid ein für die Analyse geeignetes Salz gab.
(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 796.)

Ueber βJodpropionsäure. Von Wislicenus. — Um seine früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 683) ausgesprochene Meinung, die Beilstein'sche Hydracrylsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ bestehe überhaupt nicht, völlig sicherzustellen, unterwarf der Verf. die genau nach Beilstein's Vorschrift wiederholt dargestellte Hydracrylsäure, welche mit grösster Vorsicht in ihr neutrales Natriumsalz übergeführt wurde, einer eingehenden Untersuchung. Neben dem Hauptproducte, dem aus heissem absoluten Alkohol leicht krystallinisch gewinnbaren früher beschriebenen Natriumsalze $C_3H_5NaO_3$, fand sich ein geringer, in starkem Weingeist sehr schwer löslicher Rückstand, dessen Natriumgehalt zu etwa 23 Proc. gefunden wurde ($C_{12}H_{19}Na_3O_{11}$ würde 17,29 Proc. verlangen.) Derselbe besteht aus den Natriumsalzen dreier Säuren, welche zum Theil sehr schwierig von einander trennbar sind. Das Natriumsalz der einen ist selbst in verdünntem Alkohol vollständig unlöslich, sehr zerfliesslich und giebt mit den Lösungen der Salze von Ca, Ba, Zn, Fe, Cu, Pb, Ag u. s. w. amorphe, unlösliche Niederschläge. Das Kupfer-, Silber-, Blei- und Bariumsalz führten übereinstimmend zu der Formel $C_6H_8M_2O_5$. Die Säure ist zweibasisch und der Adipinäpfelsäure isomer, wahrscheinlich eine *Paradipimalsäure*. Die Natriumsalze der beiden andern Säuren sind in verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber doch in verschiedenem Grade löslich. Das eine von Alkohol noch am leichtesten aufgenommene ist *Natriumacrylat*, und zwar, wie das Blei- und das Silbersalz auswiesen, das Salz der gewöhnlichen Acrylsäure; — das andere hat die Formel $C_6H_8Na_2O_5$, ist also mit der oben vorläufig als Paradipimalsäure bezeichneten Säure isomer, indessen luftbeständiger und giebt mit Barium- und Calciumsalzen keine Fällung, wohl aber mit Bleisalzen, indessen wird der Niederschlag durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Indem der Verf. für die βOxypropionsäure den Namen Hydracrylsäure beibehält, da sie es ist, die für sich oder als Bleisalz bei der trockenen Destillation Acrylsäure liefert, und weil sie mit der Aethylenmilchsäure nicht in allen Punkten übereinstimmt, bezeichnet er die Säure des letzterwähnten Natriumsalzes als Dihydracrylsäure. Mit Jodwasserstoff von 1,6 spec. Gewicht auf 120° erhitzt, wird sie ebenso wie die Hydracrylsäure und Acrylsäure in βJodpropionsäure zurückverwandelt. Auch die aus Acrolein dargestellte Acrylsäure lässt sich so leicht in βJodpropionsäure überführen, die Paradipimalsäure dagegen nicht. Letztere sollte sich, wenn die vom Verf. gemachte Voraussetzung richtig ist, durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstofflösung in Adipinsäure überführen lassen.

Die Angaben von Socoloff über das Calciumsalz der als Hauptproduct auftretenden Hydracrylsäure $C_3H_6O_3$ fand der Verf. bestätigt, kann sich aber immer weniger der Ansicht von Socoloff, es liege in ihr der Aldehyd der Glycerinsäure vor, anschliessen. Der eine von Socoloff angeführte Grund für diese Annahme, die Bildung eines Niederschlages beim Vermischen des Kalksalzes mit saurem Calciumsulfit, beruht auf einem vollständigen Irrthum. Der Niederschlag entsteht zwar, ist aber nichts anderes als das fast unlösliche Calciumsulfit; auch Calciumacetat giebt ihn mit saurem Calciumsulfit neben freier Essigsäure.

Seine früher den Beobachtungen von Wichelhaus und von Richter beistimmende Angabe über die sehr geringe Krystallisationsfähigkeit des Zinksalzes berichtigt der Verf. jetzt durch den Nachweis, dass dieselbe ebenso wie bei dem Calciumsalz im Gegentheil ausserordentlich gross ist. Die Ursache des bisherigen Uebersehens dieses Verhaltens ist einfach die, dass die Lösungen stets bis zum Syrup, d. h. bis zum fast völligen Mangel an Krystallwasser verdampft wurden. Es wurden vom Verf. prachtvolle Krystallisationen des ausserordentlich löslichen Salzes $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ untersucht. Das Salz schmilzt schon unter 60° im Krystallwasser und krystallisirt nicht

mehr, sobald ein wesentlicher Theil desselben ausgetrieben wird, wohl aber sehr leicht, wenn man denselben wieder zusetzt; ebenso verhält sich das Calciumsalz.

Auch über das früher schon mitgetheilte Verhalten des Natriumsalzes der Hydracrylsäure bei höherer Temperatur (s. d. Ztschr. N. F. 6, 159 u. 567) machte der Verf. weitere Mittheilungen. Das durch Erhitzen desselben entstehende rohe Paracrylat muss ein Gemisch von drei Salzen sein, denn nach dem Behandeln mit Wasser lässt sich die unter starker Erwärmung entstehende Masse zerlegen in gewöhnliches *Acrylat*, das Natriumsalz der *Dihydracrylsäure* und das der vorläufig als *Paradipimalsänre* bezeichneten Säure.

Bei Einwirkung von AgOH auf βJodpropionsäure hat man also: $C_3H_5JO_2 + AgOH = \underset{\text{(Hydracrylsäure)}}{C_3H_5(OH)O_2} + AgJ$. — $C_3H_5JO_2 + AgOH = \underset{\text{(Acrylsäure)}}{C_3H_4O_2} + AgJ + H_2O$. — $2C_3H_5JO_2 + 2AgOH = \underset{\text{(Dihydracrylsäure)}}{(C_3H_5O_2)_2O} + 2AgJ + H_2O$. — $2C_3H_5JO_2 + 2AgOH = \underset{\text{Paradipimalsäure.}}{C_6H_9(OH)O_4} + 2AgJ + H_2O$

Beim Erhitzen von Natrium-hydracrylat	Bei Einwirkung von Wasser auf das Product keine Aenderung
$C_3H_6O_3 = \underset{\text{Acrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + H_2O$	
$C_3H_6O_3 = \underset{\text{Paracrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + H_2O$	$2\underset{\text{Paracrylsäure.}}{C_3H_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Dihydracrylsäure.}}{(C_3H_5O_2)_2O}$
$2C_3H_6O_3 = \underset{\text{Analogon der Brenzcitronensäure?}}{C_6H_8O_4} + 2H_2O$	$C_6H_8O_4 + H_2O = \underset{\text{Paradipimalsäure.}}{C_6H_9(OH)O_4}$

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 637).

Ueber Nitrirung aromatischer Verbindungen in weingeistiger Lösung. Von Bolley. — Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2—3 Mol. Salpetersäure am Rückflusskühler scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunrothes Oel aus, das nach einigem Stehen gelbe Krystalle absetzt, die, vom Oel befreit und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt, sich nach Analyse und Eigenschaften als *Dinitrophenol* erwiesen; Schmelzpunkt 105° (Laurent 104°). — Das Oel scheint, der Analyse zufolge, ein Gemenge von Mono- und Dinitrophenolen zu sein. Erhitzt man in Weingeist gelöstes Anthracen mit Salpetersäure (gleiche Molecüle), so färbt sich die Flüssigkeit roth und nach längerem Erhitzen scheidet sich allmälig ein rother krystallinischer Körper aus (80 Proc. des angewandten Anthracens), der schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol ist. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt er in rothen Nadeln, die dem sublimirten Alizarin täuschend ähnlich sehen; aus heisser alkoholischer Lösung schiesst er in sternförmig gruppirten Nadeln an. Die auf beiderlei Art dargestellten Krystalle stimmen genau zu der Formel des *Mononitroanthracens* $C_{14}H_9(NO_2)$. Es ist diese Thatsache um so interessanter, als bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen nicht die reinen Nitroproducte entstehen. Mit Zink und Kalilauge längere Zeit erhitzt, färbt sich die Flüssigkeit anfangs dunkelroth, später gelb, und es lässt sich durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Fällen mit Wasser und Salzsäure ein Körper erhalten, der unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol ist und durch Sublimation farblose Blättchen liefert. Neben dem erwähnten Mononitroanthracen entsteht gleichzeitig, namentlich bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure, ein in heissem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslicher Körper, der in farblosen Blättchen sublimirt und dessen Stickstoffgehalt genau zu der Formel eines *Dinitroanthracens* stimmt. (Deut. chem. G. Berlin. 1870. 811.)

Ueber Amidobenzoesäure und Schwefelkohlenstoff. Von V. Merz und W. Weith. — Die Verf. haben Schwefelkohlenstoff und Amidobenzoesäure in weingeistiger Lösung auf einander wirken lassen. Die Um-

setzung erfolgt glatt und liefert neben Schwefelwasserstoff *Dicarboxylsulfcarbanilid*, das in feinen weissen Nadeln anschiesst: $(CO.OHC_6H_4NH)_2CS$. Dieser Körper ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Weingeist, Aether, Benzol fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird er mit Wasser und Bariumcarbonat erhitzt, so entsteht éin Bariumsalz, welches aus der stark concentrirten Lösung in körnigen Massen anschiesst und scharf getrocknet der Formel $C_{15}H_{10}BaN_2SO_4$ entspricht. Der saure Harnstoff schmilzt erst über 300° und zwar unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung. Sein Schwefel ist überhaupt nur locker gebunden und wird ihm von verschiedenen Oxyden schon bei gewöhnlicher Temperatur entzogen. (Deut. chem. G. Berlin. 1870. 812.)

Ueber Berylliumplatinchlorid. Von Julius Thomsen. — Durch Digestion mit Bromwasser trennt man leicht das Berylliumhydrat von dem darin enthaltenen Ammoniak, und durch Auflösen des auf diese Weise gereinigten Hydrats in salzsaurem Platinchlorid und Einengung der Lösung krystallisirt die Verbindung. Das Berylliumplatinchlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber leicht und rasch aus der concentrirten Lösung, so dass es sich leicht umkrystallisiren lässt. Es zerfliesst in feuchter Luft, hält sich aber unverändert in trockener Luft. Es bildet ein orangefarbenes, stark krystallinisches Pulver, wenn es schnell auskrystallisirt worden ist; bei langsamer Krystallisation bilden sich kurze Prismen von quadratischem oder sechsseitigem Durchschnitt mit Winkeln von 90° und 135°. Unter dem Mikroskop krystillisirt, bildet es quadratische, sechsseitige oder achtseitige Tafeln mit den genannten Winkeln; seltener Octaëder, scheinbar dem quadratischen System angehörend. Die Zusammensetzung ist $PtCl_4 + BeCl_2 + 9H_2O$. Es entspricht demnach weder mit Rücksicht auf Zusammensetzung oder Krystallform den Magniumverbindungen $PtCl_4 + MgCl_2 + 6H_2O$ u. $PtCl_4 + MgCl_2 + 12H_2O$. Dagegen entspricht die Verbindung dem Calciumplatinchlorid, für welches Topsöe $PtCl_4 + CaCl_2 + 9H_2O$ gefunden hat, das aber weit schwieriger krystallisirt als die entsprechende Berylliumverbindung und dessen Krystallform nicht gut bestimmt werden kann. Beim Erhitzen auf 120° verliert das Berylliumsalz fünf Mol. Wasser, und die Temperatur kann dann bis etwa 200° steigen, ohne dass der Rest des Wassers ausgetrieben wird; die getrocknete Verbindung hat demnach die Formel $PtCl_4 + BeCl_2 + 4H_2O$. Dieses ist aber eben die Zusammensetzung des entsprechenden Bariumsalzes; denn das Bariumplatinchlorid krystallisirt aus der Lösung mit vier Mol. Wasser: $PtCl_4 + BaCl_2 + 4H_2O$. (Deut. chem. G. Berlin. 1870. 827.)

Ueber die angebliche Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Wärmetheorie. Von Julius Thomsen. — Alex Naumann hat in Berl. Berichten 2, 690 und Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 339, d. Z. N. F. 6, 217 versucht, das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten. Ein ähnlicher Versuch ist von K. Zöppritz, Suppl. 7, 348 gemacht; letzterer hat aber sein Resultat später Ann. 144, 135, als ungültig erkannt, weil sich in der mathematischen Entwickelung ein Irrthum eingeschlichen hatte. Des Verf. Meinung zufolge ist ebenfalls in der Naumann'schen Mittheilung *ein Irrthum, wodurch das Resultat ungültig wird.* Aus einer Anmerkung in der genannten Abhandlung, Seite 347, geht hervor, dass Lothar Meyer in brieflicher Mittheilung an Naumann auf einen Irrthum aufmerksam gemacht hat, dass dieser aber die Einwendung nicht als begründet anerkannt. N. sagt Seite 693 der Berichte: „Beim Mischen verschiedener, nicht aufeinander wirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt diese Temperatur ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein, d. h. $mc_2 =$

MC_2." Dieser Schluss ist aber eben der Irrthum; denn aus der Constanz der Temperatur folgt nur, dass *gleiche Volumen* verschiedener Gase bei gleichem Drucke eine gleich grosse lebendige Kraft (als fortschreitende Bewegung) enthalten, oder dass $nmc_2 = NMC_2$, wenn n und N die Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle bezeichnet. Indem nun Naumann den ersten Ausdruck anstatt den letzten benutzt, oder von vornherein n = N setzt, welches erst zu beweisen war, ergiebt sich natürlicherweise n = N. In der etwas ausführlicheren Mittheilung in den Annalen stützt Naumann sich ferner auf die Diffusionserscheinungen bei den Gasen folgendermassen: „Wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, muss der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmässig das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile einzeln für sich diffundiren." Nun sind aber nur Diffusionsversuche mit Gasen vorhanden, deren chemisches Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, oder mit anderen Worten, deren Molecularvolumen gleich gross sind, z. B. CO_2, CH_4, H_2 u. s. w. Es giebt aber keine Versuche mit Mischungen, welche Stickoxyd, Untersalpetersäure oder andere Gase und Dämpfe von abnormer Dichte enthalten. Es ist demnach auch in diesem Falle der Beweis nicht geführt, und Verf. zweifelt sehr, dass eine nähere Untersuchung über die Diffusion mit Rücksicht auf die mechanische Wärmetheorie zum Zwecke führen wird. Das Avogadro'sche Gesetz verlangt gleich grosse Molecularvolumen; die Erfahrung aber zeigt, das die Molecularvolumen in einfachem Verhältnisse stehen wie 1 : 2 : 4 (?), indem die Mehrzahl der Körper dem mittleren Volumen entsprechen; die mechanische Wärmetheorie verlangt gleich grosse lebendige Kraft für gleiche Volumen, entscheidet aber nicht zwischen der Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetze.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 828.)

Ueber eine Legirung des Bleies mit Platin. Von A. Bauer. — Verf. stellte durch Zusammenschmelzen eine, aus drei Theilen Blei und einem Theile Platin bestehende Legirung dar, welche so spröde war, dass man sie in der Achatschale leicht zu Pulver verwandeln konnte. Das erhaltene schwarzbraune Pulver wurde nunmehr befeuchtet und unter einer Glasglocke der Einwirkung von Kohlensäure, Sauerstoff und von Essigsäuredämpfen ausgesetzt. Schon nach wenigen Tagen war die Masse oberflächlich durch gebildetes Bleiweiss weiss gefärbt, eine Veränderung, welche im weiteren Verlaufe zunahm und welche man durch öfteres Umrühren mittelst eines Glasstabes unterstützte. Als nach etwa drei Wochen keine sichtliche Zunahme der gebildeten Bleiweissmenge mehr beobachtet werden konnte, wurde die ganze Masse herausgenommen und mit verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch alles Bleiweiss zersetzt wurde und in Lösung ging. Der Rückstand wurde hierauf nochmals der Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und Sauerstoff, auf die oben angeführte Weise unterworfen und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis hierbei keine weitere Veränderung an der vorhandenen Metalllegirung beobachtet werden konnte. Nun wurde die Legirung nochmals mit verdünnter Essigsäure behandelt und endlich mit Wasser gewaschen und getrocknet. Hierbei konnte man leicht bemerken, dass aus der ursprünglichen, in Form eines ziemlich feinen schwarzbraunen Pulvers angewandten Legirung nun ein deutlich krystallinisches stahlgraues Pulver entstanden war, welches mit einem fein vertheilten und leicht abschlämmbaren schwarzen Körper vermengt erschien. Nachdem man dieses letztere Product, welches anscheinend nichts anderes als fein vertheiltes Platin war, durch einen sorgfältig ausgeführten Schlemmprocess entfernt hatte, wurde der krystallinische Theil für sich gesammelt getrocknet und der Analyse unterworfen, wobei sich ergab, dass derselbe

neben Platin beträchtliche Mengen von Blei enthielt. Derselbe Versuch wurde noch zweimal und das letzte Mal unter Anwendung von reinem aus oxalsaurem Blei dargestellten Blei und immer mit demselben Erfolg angestellt. Die hierbei erhaltenen Verbindungen wurden endlich der Analyse unterworfen, und zwar in der Weise, dass man eine gewogene Menge der Legirung längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wodurch das Blei in Lösung ging, das Platin aber auf einem Filter gesammelt und gewogen werden konnte. Das Blei wurde hierauf aus der Lösung unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmassregeln als schwefelsaures Blei gefällt und auch als solches gewogen.

100 Theile der Legirung enthielten:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Platin	49.13	49.10	46.02	48.86	48.82
Blei	—	—	—	50.97	51.18
				99.83	100.00

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen sehr gut mit der Formel: Pt + Pb. Das Bleiplatin stellt ein krystallinisches, im Lichte glänzendes, stahlgraues Pulver dar, welches durch Kochen mit Mineralsäure leicht zersetzt wird, beim Kochen mit verdünnter Essigsäure jedoch keine Veränderung erleidet. Erhitzt, schmilzt das Pulver rasch zusammen und erstarrt zu einer wismuthähnlichen krystallinischen und sehr spröden Metallmasse. Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt sich das Blei zum Theil und es kann daher dasselbe durch Abtreiben in der Muffel aus dieser Verbindung mit dem Platin getrennt werden. Das specifische Gewicht des Bleiplatins wurde zu: 15.77 gefunden. Das arithmetische Mittel aus den Zahlen, welche die specifischen Gewichte des Platins und des Bleies bedeuten, beträgt 16.150.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 836.)

Nitrirung des β Naphtols. Von O. Wallach und H. Wichelhaus. — Wenn man β Naphtol*) in ziemlich viel Alkohol löst und mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die Lösung tief dunkelroth und beginnt bald geringe Mengen klebriger Massen auszusondern. Man kann aber den grössten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestilliren, ohne allzugrosse Verharzung zu befürchten und erhält dann auf Zusatz von Wasser eine reichliche Ausscheidung stark gefärbter und färbender flockiger Massen. — Diese, mitunter ziegelrothe, Masse bedarf einer umständlichen Reinigung. Sie wird zunächst mit Soda-Lösung aufgenommen, wobei die Hauptmenge des, wie es scheint, unvermeidlichen Harzes zurückbleibt, und mit Salzsäure gefällt. dann, ist es zweckmässig, in wenig Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu lösen und mit Wasser wieder abzuscheiden, endlich aus Chloroform nach erneutem Kochen mit Thierkohle umzukrystalisiren, bis die dunkle Farbe in Hellgelb übergegangen und an Stelle der Krusten deutlich erkennbare verwachsene Nadeln getreten sind. — Die durch solche Reinigung erhaltene Masse ist Binitro-βNaphtol: $C_{10}H_5(NO_2)_2(OH)\beta$). Dasselbe krystallisirt in stark glänzenden hellgelben, zusammenballenden Nadeln, die unter dem Mikroskop als abgestumpfte Prismen erscheinen und schmilzt unter plötzlicher Bräunung bei 195° (Binitro-αNaphtol schmilzt bei 138°). Es ist in Wasser, auch beim Kochen äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und Chloroform. Diese Lösungen, sowie diejenigen der Salze färben gelb. Die Salzbildung erfolgt aber schwieriger, als bei der α Verbindung. Bei Uebergiessen mit Ammoniak färben sich die Krystalle lebhaft

---

*) Verf. erhalten βNaphtol in reicher Menge und frei von αNaphtol, indem sie 200 Gramm N. mit 180 Schwefelsäure 7 Stunden auf 160° erhitzen, die filtrirte Lösung mit Soda neutralisiren und das erhaltene Salzgemenge ohne Weiteres schmelzen.



roth und liefern nach Auflösung durch Kochen ein in glänzenden rothen Nadeln sich ausscheidendes Salz, das sich an der Luft wieder theilweise zersetzt, so dass nach einiger Zeit keine vollständige Auflösung in Wasser mehr erfolgt. Aus der Lösung fällt das Silbersalz als scharlachrother flokkiger Niederschlag, das Baryt-Salz hellgelb; das letztere liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ebenso gefärbte, dünne biegsame, seideglänzende Nadeln, die bei 100° roth werden. Alle Salze sind in Wasser sehr schwer löslich. — Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen scheint das Binitro-βNaphtol ebensowenig einzugehen, wie sein Isomeres aus αNaphtol. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 846.)

Ueber die Acetyl-Abkömmlinge des Ammoniaks. Von H. Wichelhaus. — Verf. stellt *Triacetamid* durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure-Anhydrid dar.

Man muss viele Stunden auf 200° erhitzen und hat doch jedesmal nur eine sehr geringe Ausbeute. Die nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäure-Anhydrids allmälig erstarrende Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus trockenem Aether gereinigt. Das Ansehen und Verhalten der so erhaltenen Krystalle, kleiner, weisser, leicht zusammenballender und biegsamer Nadeln, war demjenigen des Diacetamids sehr ähnlich und da sich ausserdem fand, dass die Schmelzpunkte beider dicht bei einander liegen, so musste erst die Analyse die Formel ($C_2H_3O)_3N$ bestätigen. Dasselbe schmilzt in reinem Zustande bei 78 bis 79° und erstarrt erst bei einer weit niedrigeren Temperatur; Diacetamid schmilzt bei 74 bis 75° und Acetamid, wie bekannt, bei 78°; die Schmelzpunkte aller drei Körper liegen also dicht bei einander. Auch in anderer Beziehung sind dieselben leicht zu verwechseln; denn wenn auch das Diacetamid in der Kälte Silberoxyd zu einem ihm eigenthümlichen Salze löst, ähnlich wie Acetamid, während Triacetamid sich wie ein Säure-Anhydrid verhält und zunächst keine salzartigen Verbindungen bildet, so entstehen bei gelindem Erwärmen aus allen dreien essigsaure Salze. Eigenthümlich bleibt aber dem Acetamid der bekannte Geruch und dem Triacetamid die neutrale Reaction in Lösung, während Diacetemid am deutlichsten röthet. *Diacetamid* und Phosphorsäure-Anhydrid giebt Acetonitril und Essigsäure oder deren Anhydrid. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 847.)

Vorläufige Mittheilung. Von C. Huber. — Die schon vor drei Jahren vom Verfasser durch Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Nikotin erhaltene Säure $C_6H_5NO_2$ ist nicht, wie Verf. in seiner vorläufigen Notiz angab, eine Amidosäure, sondern: Pyridincarbonsäure. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 849.)

Ueber Nitro-Chlorphenole. Von Theodor Petersen. — Verf. hat neben dem Dubois'schen Dinitrochlorphenolkalium, das in schön hochrothen Nadeln krystallisirt, ein ziemlich leicht lösliches, körniges, ziegelrothes Kaliumsalz eines neuen Dinitrochlorphenols von 114° Schmelzpunkt und die noch leichter lösliche, in hochrothen flachen Nädelchen krystallisirende Kaliumverbindung eines neuen Mononitrodichlorphenols von 106° Schmelzpunkt aufgefunden. Bei einer Nitrirung mit reiner Chlorphenolmetasulfosäure (kürzer als α Sulfosäure bezeichnet) konnte Verf. nur den Dubois'schen Körper beobachten. Derselbe entsteht aus der Para-(β) Sulfosäure. Als aber Verf. das feste Sulfosäurengemenge (mit übrigens wenig oder gar keiner β Säure) in etwas schwächere Salpetersäure von 1.33 spec. Gewicht unter sehr guter Abkühlung eintrug, erfolgte anfangs ruhige Auflösung, dann allmälige Ausscheidung eines gelben schwefelfreien

Nitrokörpers wie früher, auch gab sich wieder der Geruch nach Chlorpikrin zu erkennen. Verf. schied mit kaltem Wasser ab, wusch damit, verwandelte in Kaliumsalze und liess fractionirt krystallisiren. Es hatte sich ein neues Kaliumsalz (β) gebildet an Stelle des Dubois'schen (α), allein oder mit etwas von letzterem gemengt; aus den Mutterlaugen schied sich wiederum das ziegelrothe Kaliumsalz ab, sowie ein wenig von dem leicht löslichen Mononitrodichlorphenolkalium. Das β Kaliumsalz ist schwer löslich, doch etwas leichter als α Salz. Es krystallisirt aus Wasser wie jenes wasserfrei, aber in braunrothen, blättrigen Krystallen, die bei auffallendem Lichte einen grünlichen und goldenen Glanz besitzen. Die aus diesem Kaliumsalz abgeschiedene Nitrosäure schmolz bei 69°. Sie erwies sich als Dinitrochlorphenol (*β Orthochlordinitrophenol*) und ist höchst wahrscheinlich identisch mit demjenigen Dinitrochlorphenol, welches Engelhardt und Latschinoff kürzlich aus β Dinitrodichlorbenzol mit Natriumcarbonat erhielten und bei 70° schmelzend befanden. Des Verf. Dinitrochlorphenol von 59° *) Schmelzpunkt geht durch Auflösen in Salpetersäure, ja schon in *Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen in α Phenol von* 80°.5 *Schmelzpunkt* über. Das *β Orthochlordinitrophenol* krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz so schwer löslich als sein Isomeres α, und mit dessen Dämpfen es flüchtig ist, in feinen Nadeln. Aus Chloroform, worin es äusserst leicht löslich, krystallisirt es in Folge dessen weniger gut wie das α Phenol. Verf. giebt an, dass das *Dinitrochlorphenol* von 80°.5 Schmelzpunkt, aus Chloroform krystallisirt, nach F. Hessenberg monoklin ist und zwar berechnet sich der schiefe Axenwinkel C zu 109° 30'. Es wurden die Formen OP. — P. + P ∞ . ∞ P. ∞ P ∞ beobachtet, zwei und mehrere Individuen häufig nach dem Orthopinakoïd, wonach auch Spaltbarkeit vorhanden, verwachsen. Das *Dinitrochlorphenol* des ziegelrothen Kaliumsalzes von 114° Schmelzpunkt verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht in α Orthochlordinitrophenol, sondern bleibt unverändert, einmal wurde auch Pikrinsäure beobachtet. Es krystallisirt aus Wasser, worin es löslicher, als seine beiden vorgenannten Isomeren, in gelben Blättchen oder flachen Nädelchen, aus Chloroform in quadratischen Tafeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

α Orthonitrodichlorphenol von Seifart (Schmelzpunkt 125°) giebt nach Amidirung und Azotirung Dichlorphenol von 65° Schmelzpunkt und 218—220° Siedepunkt *α Metanitrodichlorphenol* von Fischer, Faust, und Saame, Schmitt und Glutz schmilzt bei 121—122°. Das aus dem Chlorphenolsulfosäurengemenge durch Nitriren in geringer Masse gewonnene Dichlornitrophenol (*α Paranitrodichlorphenol*) von 106° Schmelzpunkt ist hell schwefelgelb, in der Kälte fast geruchlos, äusserst wenig löslich in Wasser und mit dessen Dämpfen erheblich flüchtig. Aus wässrigem Weingeist wurde er in Blättchen, aus Alkohol in kurzen Nadeln erhalten. Concertrirte Salpetersäure verwandelt ihn in der Wärme in α Dinitrochlorphenol.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 850.)

Ueber das Sulfocarbonychlorid und einen neuen Chlorschwefelkohlenstoff, das Perchlormethylmercaptan. Von B. Rathke. — Schwefelkohlenstoff wurde mit Braunstein und Salzsäure in grossen Kolben unter häufigem Umschütteln einige Wochen stehen gelassen. Die Einwirkung wird bedeutend erleichtert, wenn man noch eine geringe Menge Jod hinzugiebt; in diesem Falle wurde die Digestion nur eine Woche lang fortgesetzt; die entstehenden Verbindungen sind in beiden Fällen dieselben. Der Inhalt der Kolben wurde der Destillation unterworfen, wobei theils vor, theils mit den Wasserdämpfen ein gelbes Oel überging und zuletzt in dem Kühler sich ein fester Körper, das von Kolbe beschriebene Trichlormethylsulfonchlorid $CSCl^4O^2$ verdichtete, welches in jenem Oele löslich ist. Das Product wurde mit Wasser gewaschen, durch gebrannten Kalk

---

*) Soll wohl heissen: 69° (?)



entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Dasselbe wurde so in vier Theile geschieden; es wurde nämlich erhalten: 1. Ein unter 80° siedender Theil, welcher neben viel unverändertem Schwefelkohlenstoff und neben Chlorkohlenstoff das Sulfocarbonylchlorid enthält, welches ihm eine rothgelbe Farbe und einen erstickenden phosgenähnlichen Geruch ertheilt. Dasselbe durch Fractioniren zu trennen gelingt nicht. Bei Darstellung der unten zu erwähnenden Umsetzungsproducte zeigte sich sogar, dass seine Menge stets ziemlich gering war. 2. Bei 80—140° ziemlich geringe Mengen eines Gemisches von 1. und 3. 3. Bei 140—150° beträchtliche Mengen eines gelben Oeles. 4. In der Retorte bleibt Trichlormethylsulfonchlorid, durchtränkt mit dem vorigen Oel. Ist bei der Darstellung Jod angewendet worden, so sammelt sich dieses grösstentheils in 2. an; 1 und 3 werden von dem Jod durch Schütteln mit Quecksilber befreit. Durch mehrmals wiederholtes Fractioniren der Hauptmenge 3 zeigte diese Flüssigkeit den Siedepunkt 146—147° (corr.) Sie ist von goldgelber Farbe, von einem Geruch, der von dem des $CSCl^2$ nicht unterschieden werden kann, heftig zu Thränen reizend. An feuchter Luft beginnt sie bald Dämpfe von Chlorwasserstoff auszugeben, während die Gefässwände sich mit Schwefel beschlagen. Der Körper hat die Zusammensetzung $CSCl^4 = CCl^3 . SCl$.

Erhitzt man das $CCl_3 . SCl$ (*Perchlormethylmercaptan*) mit Wasser anhaltend auf 160°, indem man das Rohr ab und zu öffnet, um die erzeugten Gase entweichen zu lassen, so wird es ganz glatt zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Schwefel, welcher rein zurückbleibt: $CSCl^4 + 2H^2O = CO^2 + 4HCl + S$. Dieselbe Umsetzung erfährt derselbe sogleich durch Kaliauge; er löst sich darin auf unter Bildung von kohlensaurem Kali. Im Wesentlichen gleich wirkt Ammoniak, nur wird hier der Schwefel nicht gelöst, sondern als solcher ausgeschieden. Nebenher geht aber noch eine andere Wirkung; es bildet sich Schwefelcyanammonium und ein Schwefel und Stickstoff enthaltender fester Körper, welcher, nach Ausziehen des zugleich niedergefallenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff, als ein leichtes gelbbraunes Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln, zurückbleibt.

(Auch das *Sulfocarbonylchorid* wird, wenn man die dasselbe enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak schüttelt, sogleich zerstört, wie man an dem Verschwinden von Farbe und Geruch erkennt. Es wird dabei neben Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniak ebenfalls Schwefelcyanammonium gebildet. Es treten nur Spuren eines festen Körpers auf.)

Uebergiesst man das Perchlormethylmercaptan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, so verwandelt es sich in 2 bis 3 Wochen in einen festen weissen Körper, welcher, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, den Schmelzpunkt 135° und die sonstigen Eigenschaften des Trichlormethylsulfonchlorids zeigt: $CCl_3 . SO_2 Cl$. Wenn also letzterer Körper bei Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefelkohlenstoff erzeugt wird, so entsteht er offenbar durch Oxydation aus dem zunächst gebildeten $CSCl^4$. Auf Jodkaliumlösung wirkt das Chlormethylmercaptan schon in der Kälte ziemlich schnell ein unter Gasentwickelung, Bildung von Jodwasserstoff und Ausscheidung von Jod, und verschwindet zuletzt vollständig unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge eines weisslich gelben, zähen festen Körpers. Wird $CS Cl^4$ in einem verschlossenen Rohr einige Stunden auf 200° erhitzt, so ändert es sein Aussehen nicht, auch zeigt sich beim Oeffnen des Rohrs kein Druck. Dennoch hat eine Zersetzung stattgefunden. Bei einem solchen Versuche konnte nun mehr als die Hälfte des ganzen Volumens schon aus dem Wasserbade abdestillirt werden. Das Destillat bestand fast ausschliesslich aus Chlorkohlenstoff, nebst wenig Chlorschwefelkohlenstoff. Der in der Retorte gebliebene Rückstand enthielt viel Chlorschwefel, kenntlich am Geruch und an der durch Wasser augenblicklich erfolgenden Schwefelabscheidung. Setzt man zu dem oben erwähnten Gemisch von *Sulfocarbonylchlorid* mit Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlen-

stoff tropfenweise Anilin, solange noch ein Niederschlag entsteht, so fällt salzsaures Anilin, und beim Verdunsten der hievon abfiltrirten Flüssigkeit bleibt Phenylsenföl zurück: $CSCl^2 + NH^2 . C^6H^5 = 2HCl + CSN . C^6H^5$. Uebergiesst man Perchlormethylmercaptan mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kali, so findet nach Albrecht lebhafte Erhitzung statt, und das Gemisch gesteht bald zu einem Krystallbrei, aus welchem leicht ein ziemlich schwerlösliches Salz von der Zusammensetzung $C(SO^3Ka)^3 . SH$ in grossen Krystallen gewonnen wird. Die freie Säure desselben giebt, selbst in äusserster Verdünnung mit Eisenchlorid, eine tiefblaue Färbung. Wird die Lösung des Kalisalzes mit Brom versetzt, so wird dasselbe in das noch schwerer lösliche, schön krystallisirende $C(SO^3Ka)^3 . OH$ verwandelt, während Schwefelsäure gebildet wird. Verf. schlägt für diese Salze die Namen methylmercaptan-trisulfosaures und methylalkohol-trifulfosaures Kali vor. Bringt man Sulfocarbonylchlorid mit schwefligsaurem Kali zusammen, so entsteht dasselbe Salz, wie aus dem Perchlormethylmercaptan. Dasselbe Salz wird auch, aber immer nur in geringer Menge, erzeugt, wenn man Schwefelkohlenstoff vor dem umgekehrten Kühler mit schwefligsaurem Kali kocht, am Besten unter Zusatz von verdünntem Alkohol. Auch das *Chlorpikrin* wirkt leicht auf schwefligsaures Kali und giebt damit ein verpuffendes schwerlösliches Salz, wahrscheinlich $C(SO^3Ka)^3 . NO_2$
(Deut. chem. G. Berlin 1870, 858.)

Ueber das Avogadro'sche Gesetz. Von Alex. Naumann. — Nach der in den Berichten d. d. chem. G. 3, 828 (od. D. Z. N. F. 6, 46) von Thomsen ausgesprochenen Meinung ist in der vom Verf. ebendas. 2, 690 (od. D. Z. N. F. 6, 217) und ausführlicher in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 339 gegebenen Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie ein Irrthum, wodurch das Resultat ungiltig werde. Die Einwendungen Thomsen's betreffen den Beweis, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung bei gleicher Temperatur gleich gross ist, auf dessen nähere Erörterung Verf. desshalb hier eingehen muss. Zunächst sei hervorgehoben, dass die Temperatur eines Gases von der mittleren lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, von $\frac{mc^2}{2}$ abhängt und nicht etwa von der Summe der lebendigen Kraft in der Volumeinheit, nicht von $\frac{nmc^2}{2}$, also unabhängig ist von der Menge und dem von ihr eingenommenen Volum eines Gases. Dies wird besagt von der mit Hülfe des Gesetzes von Mariotte und Gay-Lussac in diesen Berichten 2, 693 od. (d. Z. N. F. 6, 217) abgeleiteten Gleichung (8) und geht auch aus dem in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 346 angeführten bekannten Versuch hervor, wonach bei der Ausdehnung eines Gasvolums in einen leeren Raum hinein keine Temperaturänderung eintritt. Um nun zu beweisen, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Molecüle hinsichtlich der fortschreitenden Bewegung bei gleicher Temperatur gleich gross ist, hat Verf. in den Berichten 2, 693 oder D. Z. N. F. 6, 217 gesagt: „beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur bleibt diese ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihrem Volumen" und in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 346: „Zunächst hat die Erfahrung gezeigt, dass beim Mischen verschiedener nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muss, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere

stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molekularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmässig das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Moleculargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molecularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müsste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Molecüle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss der Molecüle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Molecüle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Daher muss die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein". Es ergab sich dann leicht eine gleiche Anzahl von Molecülen verschiedener Gase in gleichen Volumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, d. h. $n = N$. Wie hiernach Thomsen behaupten kann, Verf. habe von vornherein $n = N$ gesetzt, trotzdem die Unabhängigkeit der bei dem Mischen eintretenden Erscheinung von der relativen Menge der verschiedenen Gase ausdrücklich erwähnt und für die Temperatur nur das allein massgebende einzelne Molecül in Betracht gezogen wurde, dies scheint nur begreiflich unter der Vermuthung, dass Thomsen irriger Weise den Entwickelungen die Voraussetzung unterschiebt, die Temperatur werde durch die Summe der lebendigen Kraft $\frac{nmc^2}{2}$ einerseits und $\frac{NMC^2}{2}$ andererseits bedingt, während doch dieselbe nach den vorausgeschickten Beweisen von der mittleren lebendigen Kraft des einzelnen Molecüls und nicht von der Zahl der letzteren, also von $\frac{mc^2}{2}$ einerseits und $\frac{MC^2}{2}$ andererseits abhängt. Gegen die Berufung auf Diffusionserscheinungen hat Thomsen einzuwenden, dass es keine Versuche gäbe mit Mischungen, welche Stickoxyd, Untersalpetersäure oder andere Gase und Dämpfe von abnormer Dichte enthielten. Wenn nun auch in dieser Hinsicht ebensowenig wie überhaupt bezüglich irgend eines Erfahrungsresultats, z. B. bezüglich des allgemein angewandten Gay-Lussac'schen Gesetzes, sämmtliche einzelnen Körper durchprobirt sind, so betrachtet man es doch als genügend, wenn eine Erscheinung für Körper von verschiedenen für das fragliche Verhalten möglicherweise in Betracht kommenden Eigenschaften als giltig befunden wurde. Nun sind aber die auf ihre Diffusionserscheinungen untersuchten Körper der mannigfachsten Art. Man findet unter ihnen solche mit zweiatomigen Molecülen neben verschiedener Werthigkeit der Atome, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, ferner solche mit mehratomigen Molecülen, welche Atome von mannigfacher Werthigkeit in mancherlei Verbindungsweisen enthalten, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure, Sumpfgas, Aethylen und auch Kohlenoxyd, das dem Stickoxyd an die Seite zu stellen ist. In dem Kohlenoxyd ist der zweiwerthige Sauerstoff mit einem Körper von sonst höherer Werthigkeit verbunden, gleichwie in dem Stickoxyd. Man hat in beiden Fällen freie Verwandtschaftseinheiten anzunehmen oder — um auch denjenigen Rechnung zu tragen, deren chemisches Gewissen dies nicht erlaubt — einen Wechsel der Valenz. Es darf deshalb das, was für die Diffusion des Kohlenoxyds in Uebereinstimmung mit den genannten Körpern erwiesen ist, auch auf das Stickoxyd ausgedehnt werden, da es von mechanischen Gesichtspunkten aus, auf die es hierbei ausschliesslich ankommt, jedenfalls gleichgültig ist, ob ein Molecül mit 1, 2 oder 3 freien Verwandtschaftseinheiten herumschwirrt, oder anderenfalls ob ein Wechsel der Valenz in ihm enthaltener Atome mehr oder weniger beträchtlich gewesen ist. Es müsste denn Thomsen im Stande sein, wesentliche Unterschiede beider beizubringen, die ein verschiedenes Verhalten bei der Diffusion begründen könnten. Was des Weiteren die Kör-

per von sogenannter abnormer Dampfdichte und insbesondere die Untersalpetersäure anlangt, so erlaubt sich Verf. daran zu erinnern, dass nach der Art der Dichteabnahme sowie des Farbenwechsels bei steigender Temperatur der Untersalpetersäuredampf eine Dissociation*) erleidet, und man es also bis zum Constantwerden der Dichte mit einer Mischung verschiedener Molecüle zu thun hat. Die Abnormität der Dampfdichte ist nur eine scheinbare, sie besteht nur unter gewissen ganz unberechtigten, weil durch Thatsachen widerlegten Voraussetzungen. Das Gleiche gilt für viele andere Körper von sogenannter abnormer Dampfdichte.**) Ueberhaupt ist die Existenz wirklich abnormer Dampfdichten, so weit diese in ihren Abweichungen den Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Molecüle überschreiten, nirgends erwiesen, während im Gegentheil in allen bis jetzt genauer untersuchten der dahin gerechneten Fälle sich stets eine Mischung verschiedenartiger Molecüle ergab. Auch für die Essigsäure, deren Dampfdichte in stärkerem Grade in der Nähe des Siedpunkts abweicht, glaubt Verf. dieses nachgewiesen zu haben, indem die unter verschiedenartigen Temperatur- und Druckverhältnissen vom Verf. ausgeführten Dampfdichtebestimmungen***) das gleichzeitige Bestehen polymerer Molecüle†) fordern. Es liegt hierin nebenbei ein fernerer Beweis, dass man keineswegs berechtigt ist, unter allen Umständen chemisches und physikalisches Molecül zu identificiren, was schon 1860 gelegentlich der internationalen Chemikerversammlung zu Carlsruhe Kekulé betonte. Uebrigens lassen sich zum Ueberfluss noch andere Gründe beibringen, die beim Mischen gleich temperirter Gase eine bleibende Uebertragung von lebendiger Kraft der Molecularbewegung von einem Gase auf das andere ausschliessen. Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molecularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss††). Dieses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in dem besonderen Falle gleichatomiger Molecüle gleich, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen†††). Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molecularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige Kraft in solche für Molecularbewegung oder umgekehrt umgewandelt, also Druckänderungen beim Mischen erzeugt würden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen. Wenn mithin ein Ausgleich stattfinden müsste bei verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molecularbewegung verschiedener Gase für gleiche Temperatur, d. h. bei verschiedener Molecülzahl in der Volumeinheit bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase eine gleiche Zahl von Molecülen. Dasselbe Avogadrosche Gesetz ergiebt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molecül nach dem Satze, dass, wenn zwei Dinge einzeln genommen, einem dritten gleich sind, dieselben auch unter sich gleich sein müs-

*) Vgl. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 7, 203, bezüglich der Dampffärbung Salet, Compt. rend. 1868. 67, 488, oder Naumann. Thermochemie 1869, S. 62 bis 85.

**) Vgl. z. B. Naumann, Thermochemie S. 65 ff.

***) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1870, 155, 325.

†) Ueber die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform, vgl. Naumann, Berl. Berichte 1869, 2, 345.

††) Clausius, Pogg. Ann. 1857, 100, 355, 377 und Abhandl. über die mechan. Wärmeth. 2, 232 u. 256.

†††) Daselbst, und Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, 142, 265, ferner Budde. Berl. Berichte 3, 726. d. Z. N. F. 6, 733.

sen; oder um ein Beispiel zu wählen, wenn zufofge der Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen die Molcülzahlen für gleiche Volume bei gleichem Drucke für Sauerstoff und Kohlensäure einerseits und für Wasserstoff und Kohlensäure andererseits gleich sind, so enthält auch Wasserstoff in gleichem Volum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ebensoviel Molecüle wie Sauerstoff, d. h. das Avogadro'sche Gesetz ist dann ganz allgemein giltig. Durch Vorstehendes glaubt Verfasser zunächst nachgewiesen zu haben, dass weder die Behauptung Thomsen's, Verf. habe von vornherein n = N gesetzt, d. h. das Avogadro'sche Gesetz angenommen, begründet, noch dessen Einwände gegen die Bezugnahme auf Diffusionserscheinungen berechtigt sind; und ferner gezeigt zu haben, dass das, was Verf. durch Diffusionserscheinungen zu beweisen versuchte, auch auf ganz verschiedenem Wege, durch die Erkenntnisse, zu welchen die mechanische Wärmetheorie über specifische Wärme gelangt ist, erreicht werden kann. Verf. fürchtet zu weitläufig zu werden, wollte er auch noch einen dritten Weg einschlagen und zeigen, wie die Annahme einer Uebertragung von lebendiger Kraft beim Mischen gleich temperirter Gase bezüglich der dann für die einzelnen Bestandtheile der Mischung eintretenden Temperaturen zu unzulässigen Schlussfolgerungen führt. Wenn nun dennoch das Avogadro'sche Gesetz nicht statthätte, so müsste bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Molecüle für verschiedene Gase verschieden sein, ohne dass beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss ein Ausgleich oder auch nur eine Aenderung stattfände, was Verf. geradezu für eine mechanische Unmöglichkeit erklärt. Aus den vorstehenden Erörterungen ergiebt sich neben der Nichtigkeit der gegen die Beweisführung vorgebrachten Einwände auch die Unrichtigkeit des Thomsen'schen Schlusssatzes, in welchem ein Gegensatz zwischen Erfahrung und Avogadro'schem Gesetz besauptet wird, der in Wirklichkeit nirgends besteht, sondern nur ein gemachter ist auf Grundlage gewisser theoretisch-chemischer Anschauungen, für welche freilich das Avogadro'sche Gesetz zu vernichtenden Folgerungen hindrängt.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 862.)

Methode der Wasseranalyse. Von Alex. Müller. — Ein nach den Graden der Härte bemessener Zusatz von Chlorbarium, d. h. von so viel Zehntel-Cubikcentimetern einer Zehntel-Normallösung (12,2 Grm. Ba Cl + 2 aq im Liter, wenn H = 1,0 Grm.), als Grade der (scheinbaren) bleibenden Härte (nämlich des von 75 auf 50 verkochten Wassers) gefunden worden sind, schliesst mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Ueberschuss in sich. Man mischt aber das Wasser (und am liebsten heiss) erst dann mit der berechneten Menge Chlorbariumlösung, nachdem von ihm etwas mehr als das doppelte Volum des Barytzusatzes weggekocht worden ist. Das mit Chlorbarium gefällte Wasser lässt man bis zum nächsten Tage stehen; man vermischt es darauf mit einer äquivalenten Menge Chromsäure in Form einer Lösung reinen Kaliumbichromats und mit so viel einer Ammoniaknormallösung, als zur Neutralisirung des Bichromats nöthig ist, also $^1/_{20}$ von dem Volumen der Chlorbarium-Zehntellösung, füllt es mit Wasser genau auf 50 Cubikcentim. auf und überlässt die Mischung abermals einen Tag der Ruhe, während dessen das Absetzen des Niederschlags durch gelindes Wenden der Reagirröhren befördert wird. Die geklärte neutrale sowohl von Schwefelsäure als Baryt befreite Chromsäurelösung untersucht Verf. so, dass er 40 Cubikcentim. davon abhebt, mit 1 Cubikcentim. concentrirter reiner Salzsäure versetzt (vgl. die Broschüre „das Complementär-Colorimeter", Chemnitz, G. Ernesti, 1854) und die Intensität der entstandenen Bichromatlösung chromometrisch mit salzsauren Normallösungen von reinem Bichromat vergleicht, was bis herab zu einer Verdünnung von $^1/_2$ Milliatom Chromsäure per Liter bei Wolkenlicht recht befriedigend geschehen kann.

Die Formeln zur Berechnung der Schwefelsäuregrade vom frischen (unverkochten) Wasser sind nachstehende: Wenn man setzt: G = Chromsäure-Grade *) der chromometrischen Normallösung, M = der zur Neutralisation der Complementärplatte nöthigen Säule der Normallösung in Millimetern, H = der M-coloräquivalenten Säule des chromometrischen Objects (des zu prüfenden Wassers), c = Verdünnungscoëfficienten des Wassers nach dem Verkochen (z. B. von 150 auf 100 Cubikcentim.), d = Verdünnungscoëfficienten nach Ansäuerung durch Salzsäure und x = Schwefelsäuregehalt des frischen Wassers, ausgedrückt in Graden, so ist $x = \frac{c d G M}{H}$. Oder wenn man eine kürzere Säule des chromometrischen Objects, als zur Neutralisation der Complementärplatte erforderlich ist, von h Millimeter Länge (z. B. h = 100 Mm., wenn H = 120 Mm. wäre) einschaltet und den Farbenrest durch m Millimeter der Normallösung neutralisirt, so ist $x = \frac{c d G (M - m)}{h}$. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 881.)

Ueber Chlorjod. Von L. Henry. — Man leitet in kalt gehaltenes Wasser, welches Jod vertheilt enthält, Chlorgas bis zur vollständigen Auflösung des Jods und fügt zu dieser Lösung des Chlorjods eine berechnete Menge festen chlorsauren Kali's (1 Mol. = 122,5 Th., für ein Atom gelöstes Jod zu 127 Th. genommen). Wenn man nun erwärmt, geht die Einwirkung bald unter reichlicher Chlorentwickelung von statten: $KClO_3 + JCl = KJO_3 + ClCl$. Bei der Abkühlung krystallisirt das jodsaure Kali aus der Flüssigkeit. Es kommt nicht darauf an, dass die erste Stufe der Chlorürung des Jods überschritten werde, weil das Dreifach-Chlorjod in gleicher Weise wie das Chlorjod wirkt. Giesst man in die orangerothe wässrige Lösung von Chlorjod nach einander in kleinen Mengen eine Auflösung von Kalihydrat oder schwefliger Säure u. s. w., so verschwindet die Farbe der Lösung fortschreitend, während sich pulverförmiges Jod absetzt, welches wieder verschwindet, wenn man eine weitere Portion des angewendeten Reagens hinzufügt. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 892.)

Ueber eine aromatische Glycolsäure. Von W. Dittmar und Aug. Kekulé. — Zur Bereitung dieser Säure diente die der Terephtalsäure entsprechende Toluylsäure, welche wohl am leichtesten aus Cymol in reinem Zustand erhalten wird. Dieser Kohlenwasserstoff kann bekanntlich mit Leichtigkeit aus dem Kampher in grossen Mengen dargestellt werden. Er liefert bei gemässigter Oxydation nur eine der 3 Toluysäuren, und bei stärkerer Oxydation nur Terephtalsäure. Die Darstellung des reinen Tere-xylols, des synthetischen Dimethylbenzols aus festem Bromtoluol, ist offenbar schwieriger. Das Xylol des Steinkohlentheers aber ist bekanntlich ein Gemenge zon Tere-xylol mit viel Iso-xylol; es liefert bei der Oxydation neben wenig Tere-toluylsäure viel Isotoluylsäure, und wenn auch die letztere ohne allzugrosse Schwierigkeiten rein abgeschieden werden kann, so ist doch die Reindarstellung grösserer Mengen der ersteren, aus dem den Verf. zugänglichen Material wenigstens, kaum auszuführen. Das Kampher-Cymol wurde mittelst Schwefelphosphor dargestellt. Aus ihm wurde die Toluylsäure durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure bereitet. Bei dieser Oxydation wird fast immer, neben Toluylsäure und etwas Nitrotoluylsäure auch Terephtalsäure gebildet, deren Auftreten bei derartigen Oxydationen mittelst Salpetersäure bis jetzt übersehen oder wenigstens nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Gleichzeitig entsteht auch eine beträchtliche Menge von Essigsäure, woraus mit ziemlicher Sicherheit der Schluss gezogen werden kann, dass das Cymol normales

---

*) 1° = 0,2 Milliatom CrO_3 per Liter, wenn H = 1,0 Grm. nach den alten Atomgewichten.

Propyl und nicht Isopropyl enthält. Die Trennung der Toluylsäure von der Terephtalsäure bietet keine Schwierigkeit; sie gelingt am besten, indem man die Toluylsäure mit Aether auszieht, die ätherische Lösung verdunstet und die Säure dann mit Wasserdampf überdestillirt. Nachdem verschiedene Versuche zur Darstellung der Clormethylphenyl-ameisensäure unbefriedigende Resultate gegeben hatten, haben die Verf. der entsprechenden Bromverbindung den Vorzug gegeben. Einige Vorversuche lehrten, dass diese am besten in folgender Weise erhalten wird. Man erhitzt die Toluylsäure in einem langhalsigen Kolben auf 160° bis 170° und saugt mittelst eines Wasseraspirators etwas mehr als die theoretische Brommenge im langsamen Strom durch den Apparat. Da die Reinigung der bromhaltigen Säure Schwierigkeiten darzubieten scheint, so haben die Verf. vorläufig auf ihre nähere Untersuchung verzichtet. Das Verhalten des Rohproductes zeigt, dass die Säure schon beim Kochen mit Alkalien oder mit Barytwasser ihr Brom gegen den Wasserrest austauscht. Die Verf. haben zur Umwandlung der gebromten Säure in die Oxysäure sich des Barytwassers bedient. Die Oxysäure ist in Wasser verhältnissmässig löslich. Die Oxymethyl-phenyl-ameisensäure stellt weisse Plättchen oder platte Nadeln dar. Sie ist in heissem Wasser sehr löslich und auch in kaltem Wasser weit löslicher als die Toluylsäure. Auch von Aether wird sie gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt etwas höher wie der der Toluylsäure. Sie sublimirt in federartig gruppirten Nadeln.

Mehrere Analysen der freien Säure führen zu der Formel: $C_6H_4 . CH_2 OH . COOH$ und diese Formel wird durch die Analysen eines durch Fällung dargestellten Silbersalzes bestätigt. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 894.)

Synthese substituirter Guanidine. Von E. Erlenmeyer. — Verf. hat aus Cyanamid und 1) aus salzsaurem Anilin, 2) salzsaurem Toluidin, 3) salzsaurem Methylamin, die salzsauren Salze von Phenyl-, Tolyl-, Methyl-Guanidin dargestellt. Von diesen wurden zunächst die Platin-Doppelsalze, dann die freien Basen und einige Salze dargestellt und untersucht. Das nach v. Kobell's ausführlich angeführten Messungen, klinorhombische Methylguanidin (Mythyluramin) schien höchstens in der Krystallform von dem aus Kreatin dargestellten etwas abzuweichen. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 896.)

Ueber die Säuren, welche bei der Oxydation des Gährungsbutylalkohols entstehen. Von E. Erlenmeyer. — Der Verf. bestätigt seine früheren Versuche, nach welchen der Gährungsbutylalkohol in der Kälte durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure oxydirt „*Isobuttersäure*" giebt und diese in der Wärme oxydirt in *Kohlensäure*, Wasser und *Essigsäure* zerfällt. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 897.)

Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs. Von E. Erlenmeyer. — Der Verf. zeigt, dass die aus *Isobutylcyanür* dargestellte Valeriansäure wie die ihr sonst ganz gleiche Valeriansäure aus optisch unwirksamem Amylalkohol und der Isopropessigsäure (Pseudopropylessigsäure) von Frankland und Duppa nicht auf das polarisirte Licht wirken.

Ferner fand Verf.: 1) dass die Valeriansäure aus Baldrianwurzel optisch unwirksam und chemisch identisch ist mit der Säure aus unwirksamem Alkohol und der aus Isobutylcyanür und dass diese drei Säuren dasselbe leicht krystallisirende Barytsalz liefern. 2) Dass die Säure aus optisch wirksamem Amylalkohol sowohl, als auch die durch Oxydation von Leucin aus Eiweisskörpern dargestellte optisch wirksam ist, ein etwas höheres specifisches Gewicht und einen etwas niedrigeren Siedepunkt besitzt, wie die unwirksamen und dass sie ein zu einem amorphen Glas eintrocknendes Barytsalz liefert. 3) Dass die optisch wirksame Säure zwar bis jetzt nicht durch Erhitzen für sich, wohl aber durch Erhitzen mit einigen Tropfen

Schwefelsäure auf 200° unter theilweiser Verkohlung in eine optisch vollkommen unwirksame Säure verwandelt wird, die aber die sonstigen Eigenschaften der wirksamen Säure noch besitzt und besonders darin mit dieser übereinstimmt, das ihr Barytsalz zu einem amorphen Glas eintrocknet. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die wirksame Säure und die daraus erhaltene unwirksame eine andere Constitution besitzen, als die ursprünglich unwirksame Säure. Es scheint ferner daraus hervorzugehen, dass dieselbe chemische Verbindung, je nach den Bedingungen, unter welchen sie gestanden hat, optisch wirksam oder unwirksam sein kann, so dass von einer Verschiedenheit im optischen Verhalten nicht unbedingt auf eine Verschiedenheit in der chemischen Constitution geschlossen werden kann. Verf. glaubt auch annehmen zu dürfen, dass bei dem Versuch von Chapman, nach welchem wirksamer Amylalkohol bei der Destillation über Natronhydrat oder Chlorcalcium in unwirksamen überging, der entstandene unwirksame Alkohol noch chemisch identisch mit dem wirksamen und isomer mit dem ursprünglich unwirksamen gewesen ist.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 899.)

Ueber Naphtazarin. Von C. Liebermann. — Das *Naphtazarin* $C_{10}H_6O_4 = C_{10}H_4O_2(OH)_2$ nach Roussin dargestellt, giebt mit Baryt- und Kalkwasser schön violettblaue Fällungen, mit Thonerde einen karmoisinrothen, mit basisch essigsaurem Blei einen blauen, mit Eisenoxyd einen schwarzen Niederschlag. Ammoniak löst das Naphtazarin mit himmelblauer, bei längerem Stehen röthlichviolett werdender Farbe; concentrirte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine prachtvoll fuchsinrothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. In kochendem Wasser ist es nur schwer löslich, leichter mit rother Farbe in Alkohol, woraus es gut krystallisirt. Bei der Reduction mit glühendem Zinkstaub erhiet Verf. Naphtalin. Danach ist Roussin's Farbstoff Bioxynaphtochinon.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 905.)

Ueber die Einwirkung von Chlor auf absoluten Alkohol. Von Ad. Lieben. — Verf. hebt hervor, dass sich aus Chlor und wasserfreiem Alkohol stets *Chloralalkoholat* (Schmpt.: 46° Sdp. 112,5—115°) bildet und erst bei *Einwirkung der Schwefelsäure* auf das Chloral dies vom Alkohol abgeschieden wird. Ferner glaubt Verf., dass sich bei der Chloralbereitung *Aether* und aus diesem *Dichloräther* und daraus mit Alkohol *Aethoxylchloräther* (gleich Monochloressigäther?) bilde. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 907.)

Ueber die Electrolyse einiger chemischen Verbindungen. Von N. Bunge. — Eine alkoholische Lösung von *Natrium-Phenylmercaptan* (Wasser zersetzt die Verbindung) gab bei der Electrolyse am — Pol Wasserstoff und Aetznatron (welches während des Versuchs mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde) und am + Pol einen krystallinischen Körper, welcher sich nach der Analyse und Schmelzpunkt als Bisulfür des Phenyls erwies. Die wässrigen Lösungen von *Natriumamyl-* und *-actylmercaptan* verhalten sich zum galvanischen Strome ähnlich. *Schwefelwasserstoff — Schwefelkalium* (KHS) scheidet bei der Electrolyse seiner wässrigen Lösungen am — Pol Wasserstoff, am + Pol Schwefelwasserstoff und Schwefel aus.

Elektrolyse der Sulfoverbindungen. Die wässrigen Lösungen des *sulfobenzoesauren* und *isäthionsauren Kali's* gaben bei der Electrolyse am + Pol Wasserstoff, am — Pol hauptsächlich Sauerstoff und die freie Säure.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 911.)

Ueber Hyoscyamin. Von Ernst Thorey. — Nach einer sehr genauen Prüfung fast aller Vorschriften zur Gewinnung des Hyoscyamins giebt der Verf. folgender Darstellungsmethode den Vorzug. Ein Kilo zer-

stossener Bilsensaamen werden mit Petroleumäther bei etwa 30—40° C. entölt, und zwar genügt in den meisten Fällen eine zwei-, höchstens dreimalige Behandlung mit demselben. Hierauf wird das zurückbleibende grau-weisse, fast staubig trockene Pulver mit 85%tigem Alkohol, dem einige Tropfen HCl zugesetzt sind, 48 Stunden lang bei 30° C. gekocht, der Alkohol abgepresst und das Ausziehen noch einmal auf dieselbe Weise wiederholt. Die vereinigten Alkoholmengen werden filtrirt, der Alkohol bei 70° C. zum grössten Theil abdestillirt, so dass etwa 180 Grm. einer sauren, wässrigen, gelben Flüssigkeit, mit ausgeschiedenem Harz untermischt, zurückbleiben. Durch Hinzufügen von 100 Gr. destillirten Wassers wird das noch gelöste Harz ebenfalls ausgeschieden, dann bis 180 Gr. auf dem Dampfbade eingedampft, filtrirt und das gelbe Filtrat im luftverdünntem Raum bis auf 90 Gr. verdunstet. Dasselbe wird aus saurer Lösung mit Chloroform ausgezogen, um die noch gelösten Verunreinigungen zu entfernen, und, nachdem dasselbe abgehoben, die wässrige Flüssigkeit erwärmt, mit Kali alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Letztere Behandlung wird noch einmal wiederholt, die vereinigten Chloroformauszüge so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als sie dieses noch färben und darauf das Alkoloid in schwach salzsäurehaltiges Wasser übergeführt, welches nach dem Verdunsten und Auswaschen mit absolutem Alkohol das Hyoscyamin als ein gelblich weisses in kreuzförmigen Nadeln gruppirtes Salz hinterlässt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in langen, seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen mit geraden Bruchflächen an den Enden. Das reine H. bildet im reinsten Zustande eine weisse, farblose, geruchlose luftbeständige Masse, reagirt alkalisch, schmeckt bitter. Aus Chloroform krystallisirt es meistens in rhombischen Tafeln, aus Benzin in feinen Nadeln, aus Amylalkohol gar nicht. Es ist löslich in warmem, destillirtem Wasser, in verdünntem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Amylalkohol und verdünnten Säuren; schwerer löslich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, desgleichen in absolutem Alkohol; es ist schwerer als Wasser. Seine Lösungen in Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Essig-, Salpeter- und Phosphorsäure geben leicht und gut krystallisirbare Verbindungen.

Das Hyoscyamin giebt: rothe amorphe Niederschläge mit Jodwismuth-Jodkalium; gelbe, beim Stehen blauwerdende durch phosphormolybdänsaures Natron; flockige gelbe, allmälig krystallinisch werdende durch Goldchlorid; dunkele kermesfarbene durch Jodwasser; amorphe gelbgraue durch Gerbsäure. Pikrinsäure giebt mit Hyoscyamin einen feinkörnigen gelben Niederschlag. Aetykali, kohlensaures Kali, Amoniak fällen es, namentlich letzteres, nur unvollständig, als weissen Niederschlag. Alkaloidhaltig sind alle Pflanzentheile des Bilsenkrautes, aber die getrockneten Blätter enthalten das meiste Alkaloid; darauf folgen die Früchte, die Wurzel und dann die Stengel. Ausser den in Hyoscyamus vorkommenden beiden Stoffen: „Hyoscyamin und Salpeter", beschreibt der Verf. noch ein Harz und eine Säure. (Pharm. Z. f. Russland 1869, 265.)

Ueber das chromsaure Chromoxyd. Von O. Popp. — Werden Lösungen von Natriumhyposulfit und Kaliumbichromat kalt gemischt, so scheidet sich allmälig ein brauner Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung, wenn er nicht allzulange ausgewaschen wurde, der Formel Cr_2O_3 CrO_3 entspricht. Versetzt man dagegen kochende Lösung von Natriumhyposulfit allmälig mit Kaliumbichromat und wäscht den sofort entstehenden Niederschlag so lange aus, bis das Waschwasser farblos ist, so erhält man ein Salz $2Cr_2O_3, CrO_3 + 9HO$. Werden die angeführten Bedingungen der Bildung der beiden Salze nicht genau eingehalten, so resultiren meist Niederschläge, deren Zusammensetzung zwischen Cr_2O_3, CrO_3 und $2Cr_2O_3, CrO_3$ liegt. In Lösung findet sich Natriumsulfat und — sulfit. — Das chromsaure Chromoxyd ist ein leichtes tief gelbbraunes Pulver, löst sich, besonders beim Erwärmen, leicht in verdünnter Schwefel- und Salzsäure mit

intensiv grüner Farbe, schwerer in verdünnter Essigsäure. Ammoniak fällt aus diesen Lösungen Chromoxyd, während in der Lösung Ammoniakchromat bleibt, welche meist etwas Chromoxyd gelöst hält. Salpetersäure löst das Salz mit tief brauner Farbe, erwärmte concentrirte Salzsäure unter Chlorentwickelung. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht zuerst Hydratwasser, dann tritt ein heftiges Erglühen ein, Sauerstoff entweicht, und es bleibt schön grünes Chromoxyd. Beim Kochen mit ätzenden oder mit kohlensauren Alkalien wird Chromoxyd ausgeschieden und Chromat gebildet.
(Ann. Ch. Ph. 156, 90.)

Vorläufige Notiz über einige Derivate der Gallussäure. Von O. Rembold. — Wenn man nach J. Löwe's Vorschrift zur Ellagsäurebereitung Gallussäure bei 120° mit Arsensäure, und den in Wasser unlöslichen, hauptsächlich aus Ellagsäure bestehenden Antheil des Products mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man nach Ansäuren und Filtriren durch Ausschütteln mit Aether mehrere, durch ihre Löslichkeit in Wasser verschiedene Körper. Am constantesten treten blassgelb, mit einem Strich ins Grünliche gefärbte büschelförmig gruppirte seideglänzende Nadeln $C_{14}H_{10}O_7$ auf, die im kalten Wasser schwer löslich sind, mit Chlorkalk schmutzig violett, dann bräunlich, schliesslich wieder nahezu farblos werden; mit Eisenchlorid sich blaugrüne, später grüne, auf Zusatz von Soda missfarbig grünlich-braun färben. Mit Ammoniak werden sie bräunlich, mit Silbernitrat braunschwarz, von reducirtem Silber, mit Salpetersäure gelblich, beim Erhitzen dunkler Bromwasser erzeugt keine Treibung. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie unter theilweiser Lösung gelb; Braunstein und concentrirte Schwefelsäure schön purpurroth. Der Körper ist eine schwache Säure; die Salze mit alkalischen Erden oxydiren sich rasch an der Luft, doch scheint bei der Behandlung mit Baryumcarbonat im Wasserstoffstrom ein krystallinisch werdendes Baryumsalz zu entstehen. Seltener treten in Wasser ebenfalls sehr schwer lösliche, ebenfalls sehr schwach sauer reagirende Krystalle, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8$ auf, die Eisenchlorid röthen. — Unter den in Wasser leichter löslichen Producten, die Lackmus stärker röthen, befindet sich besonders ein in gekreuzten Blättchen krystallisirender Körper mit blaugrüner Eisenreaction. (Ann. Ch. Ph. 156, 116.)

Ueber ein phosphorsaures Kuperoxyd-Natron. Von Johannes Weineck. — Rammelsberg hat (Poggend. Ann. 68, 383 ff.) neben andern Phosphaten auch ein Kupherphosphat $2(CuO, PO_5) + CuO, PO_5 + 3HO$ beschrieben, welches er erhielt, als er in eine heisse Lösung von Natriumphosphat (2 Aeq.) Kupfersulfat (3 Aeq.) eintröpfelte; trotzdem, dass dieses Salz auf die nämliche Menge Metall mehr Säure enthält, als das angewandte Natriumphosphat, reagirt doch das Filtrat von demselben stark sauer. Verf. hat das Salz nach Rammelsberg's Vorschrift dargestellt und fand in demselben 38,32 pC. PO_5, 46,45 CuO, 8,84 NuO und 6,75 Wasser, wonach Verf. keine Formel aufstellen will. Den Natrongehalt hat Rummelsberg, der nur Kupferoxyd und Wasser bestimmte, und die Differenz als Phosphorsäure annahm, übersehen. Verf. vermuthet, dass in anderen Phosphaten, die Rammelsberg in ähnlicher Weise analysirt hat, ein Natrongehalt übersehen worden sein kann. (Ann. Ch. Ph. 156, 57.)

Einige Versuche über sogenannte Peptone. Von E. Brücke. — Verf. nennt wie gewöhnlich Peptone die soweit verdauten Eiweisskörper, dass sie nicht mehr durch Ferrocyankalium, wohl aber durch Tannin gefällt werden. Er hat gefunden, dass sie auch durch Metawolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium gefällt werden. Unter diesen Peptonen unterscheidet Verf. besonders zwei: 1) ein in Alkohol und Wasser lösliches, welche er *Alkophyr* nennt, 2) ein in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches, von ihm *Hydrophyr* genannt. Beide sind einander

sowie den Eiweisskörpern sehr ähnlich, sie geben die Reactionen der letzteren mit Ausnahme der Fällung durch Blutlaugensalz und der Rothfärbung mit Schwefelsäure und Zucker, Dagegen die Purpurfärbung mit Kupferoxyd und Kali. 3) ist zuweilen in den Peptonkörpern noch eine andere die beschriebene Rothfärbung zeigende Verbindung. Verf. hat die genannten Stoffe durch künstliche Verdauung des Blutfibrin erhalten, die entstehende Flüssigkeit wurde neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen, welcher Hydrophyr zurücklässt, die übrigen Verbindungen löst. Mulder sowie Lehmann haben keine in Alkohol unlösliche Verbindung gefunden, Verf. meint, dass in deren Versuchen die Verdauung weiter fortgeschritten gewesen sei, als in den seinigen, hält übrigens die Behauptung aufrecht, dass stets in 96%tigem Alkohol unlösliche Stoffe vorhanden sind, diese sind im Anfang der Verdauung *Hydrophyr*, später aber andere nicht mehr die Purpurfärbung mit Kupferoxyd und Kali gebende Verbindungen. In Eiweiss, welcher 3 Monate der Einwirkung von künstlicher Verdauungsflüssigkeit unterworfen gewesen war, liess sich im Alkohol unlöslichen Rückstände kein *Hydrophyr* nachweisen, wohl aber war in Lösung *Alkophyr*. Ein *Hydrophyr*haltiger Niederschlag kann durch Behandeln mit Essigsäure und Alkohol theilweise in Lösung gebracht werden. Durch besondere Versuche hat Verf. bewiesen, dass weder im Eiweiss noch in der angewandten Verdauungsflüssigkeit *Alkophyr* oder *Hydrophyr* enthalten sind. Zum Schluss führt Verf. die Reaction von Kupferoxyd und Kali auf Eiweisskörper (und Peptone) als höchst empfindlich an. Man giebt sehr wenig Kupferoxydammoniak oder Kali mit wenig Kupfervitriol zu den Eiweiss- oder Peptonkörpern. Das nicht als purpurrothe Verbindung gebundene Kupferoxyd fällt als solches zu Boden. Die Purpurfarbe entsteht durch Absorption des Grüns im Spectrum, welches sich mit abnehmender Intensität auf Blau und Gelb erstreckt. (Akad. zu Wien, 61, 250. (1870).

Ueber einige Doppelcyanverbindungen. Von P. Weselsky. — Verf. stellt die Doppelcyanüre z. B. das des Platins dadurch dar, dass er in ein Gemisch von 2 Aeq. kohlensauren Bariums und 1 Aeq. Platinchlorür oder *Platinchlorid*, Cyanwasserstoff einleitet. $PtCl_2 + 2BaCO_3 + 4HCN = Ba(CN)_2\ Pt(CN)_2 + BaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$ und $PtCl_4 + Cl_4 + 3BaCO_3 + 4HCN = Ba(CN)_2 . Pt(CN)_2 + 2BaCl_2 + 2H_2O + 3CO_2 + O$.

I. Cyanüre der Formel $Ba(CN)_2 . R_2(CN)_2$: 1) *Baryumsilbercyanür* $Ba(CN)_2 . 2Ag. CN + H_2O$. Das Salz aus kohlensaurem Barium und kohlensaurem Silber bereitet, bildet zu Warzen vereinigte Krystalle, die bei 100° ihr H_2O verlieren. 2) *Baryumzinkcyanür* . $Ba(CN)_2 . Zn(CN)_2 + 2H_2O$. Aus Zinkvitriol, kohlensaurem Barium und CNH erhalten, bildet es farblose, zolllange an der Luft leicht zersetzliche Krystalle. 3) *Baryumpalladiumcyanür* . $Ba(CN)_2 . Pd(CN)_2 + 4H_2O$, dies von Rössler (diese Z. 1866, 283) beschriebene Salz entsteht aus Cyanpalladium und kohlensaurem Barium. 4) *Baryumnickelcyanür* $Ba(CN)_2 . Ni(CN)_2 . 3H_2O$, dies schon oft beschriebene Salz entsteht leicht nach dem hier angeführten Verfahren mit Nickelvitriol. 5) *Baryumkupfercyanür* $Ba(CN)_2Cu_2(CN)_2 + H_2O$ wie das vorige Salz dargestellt, bildet es grosse, farblose, an der Luft zersetzliche Krystalle; aus seiner Mutterlauge setzen sich feine Nadeln ab. 6) *Baryumcadmiumcyanür* $2(Ba(CN)_2) + 3(Cd(CN)_2) + 10H_2O$ wird ebenfalls mit Cadmiumsulfat erhalten, es krystallisirt gut, ist aber sehr zersetzlich.

II. 1) *Kobaltidcyanbarium* $Ba_3CO_2(CN)_{12} + 20H_2O$. Dies zuerst von Zwenger (Ann. Chem. Pharm. 62, 169) erhaltene Salz entsteht leicht aus Kobaltvitriol, kohlensaurem Barium und Blausäure in hellgelben Krystallen. Das schwefelsaure Kobalt braucht nicht *nickelfrei* zu sein, da das entsprechende Nickelsalz sehr viel schwerer löslich ist und sich demnach sehr leicht zuerst abscheidet. 2) *Natriumkobaltcyanid* $Na_6Co_2(CN)_{12} + 4H_2O$ und 3) *Ammoniumkobaltcyanid* $(NH_4)_6CO_2(CN)_{12}$ sind bereits von Zwenger beschrieben worden. Verf. erhielt sie aus dem schwefelsauren Natrium und Ammonium und dem Kobaltidcyanbarium. In entsprechender Weise wurde

ferner dargestellt: 4) *Phenylammoniumcobaltcyanid* $(C_6H_5.NH_2.H)_6Co_2(CN)_{12}$, es bildet 3 - 4 Zoll grosse Krystalle von der Farbe des Rauchtopases. 5) *Toluylammoniumkobaltcyanid* $(C_7H_7NH_2.H)_6CO_2(CN)_{12} + 4H_2O$ bildet farblose Krystalle. Verf. benutzte die Ammon- und Phenylammonverbindungen zur Bestimmung des *Kobaltäquivalentes*. Die bei 100° getrockneten Salze wurden in einem Platinschiff erst in Luft, dann in Sauerstoff und endlich in Wasserstoff geglüht und das erhaltene Kobalt gewogen, man erhielt das Aequiv. = 29,44; 29,33; 29,59; 29,54; 29,46; 29,55; Mittel 29,48. Winkler (Zeitschr. f. analyt. Ch. 1867, 18) fand 29,496, der Verf. nach Winkler's Verfahren: 29,42.

6) *Strontiumkobaltcyanid* $Sr_3Co_2(CN)_{12} + 20H_2O$ erhalten durch Zersetzung des Bariumsalzes mit einer berechneten Menge Schwefelsäure und Kochen der abfiltrirten Kobaltlösung mit kohlensaurem Strontium, bildet es sehr lösliche, grosse Krystalle.

Ferner hat Verf. Verbindung, wie folgendes Beispiel zeigt dargestellt: Baryumammoniumkobaltcyanid erhält man, wenn eine Lösung des Baryumkobaltcyanids in zwei Hälften getheilt, dann die eine mit schwefelsaurem Ammon ausgefällt und zur zweiten Hälfte hinzufiltrirt wird. Da diese Verbindungen sehr gut krystallisiren, so können sie leicht gereinigt werden. 1) *Natriumammoniumkobaltcyanid*. $(NH_4)_4Na_2Co_2(CN)_{12}$. Aus Natrium- und Ammonkobaltcyanidlösungen erhält man zunächst dies schön krystallisirende, schwerlösliche Salz. Kalium- und Ammonkobaltcyanid sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Mengen mit einander. 2) Calciumammoniumkobaltcyanid $Ca_2(NH_4)_2Co_2(CN)_{12} + 20H_2O$ krystallisirt aus Calcium- und Ammonkobaltcyanidlösung. 3) *Calciumkaliumkobaltcyanid* $Ca_2K_2Co_2(CN)_{12} + 18H_2O$, scheidet sich in sehr schönen Krystallen aus Lösungen von Kalium- und Calciumkobaltcyanid ab, nachdem erst etwas Kaliumsalz sich abgesetzt hat. 4) *Strontiumammoniumkobaltcyanid* $Sr_2(NH_4)_2.Co_2(CN)_{12} + 20H_2O$ ist gut krystallisirbar. 5) *Strontiumkaliumkoboltcyanid* $Sr_2K^2Co_2(CN)_{12} + 18H_2O$. Zunächst krystallisirt Kaliumkobaltcyanid aus, darauf dies Salz. 6) *Baryumammoniumkobaltcyanid*. $Ba_2(NH_4)_2CO_2(CN)_{12} + 22H_2O$ das Salz krystallisirt sehr schön zuerst aus. 7) *Baryumkaliumkobaltcyanid* $Ba_2K_2Co_2(CN)_{12} + 22H_2O$. Das Salz krystallisirt aus dem Gemisch von Salzen zuletzt aus. 8) *Baryumlithiumkobaltcyanid* $Ba_2Li_2Co_2(CN)_{12} + 30H_2O$ das Salz ist sehr löslich. 9) *Toluylphenylammonkobaltcyanid* $(C_7H_{10}N)_4(C_6H_8N)_2Co_2(CN)_{12} + 3H_2O$ bildet grosse verwitternde Krystalle.

IV. 1) *Baryumkobaltcyanid-Barythydrat* $Ba_3Co_2(CN)_{12}.BaH_2O_2 + 17H_2O$ entsteht aus einer klaren Aetzbarytlösung im Ueberschuss und Baryumkobaltcyanid im luftverdünnten Raum in grossen, durch CO_2 sehr leicht zersetzlichen Krystallen. 2) *Baryumkobaltcyanid-Chlorbarium* $Ba_3Co_2(CN)_{12}.BaCl_2 + 16H_2O$. Die schwerlösliche Verbindung krystallisirt aus den gemischten Lösungen zuerst in Tafeln aus, die man umkrystallisiren kann. 3) *Phenylammoniumkobaltcyanid - Phenylammoniumoxydhydrat* $(C_6H_8N)_6Co_2(CN)_{12}.2(C_6H_9NO$. Sättigt man Phenylammoniumkobaltcyanid mit Anilin in der Wärme, so scheiden sich beim Erkalten zersetzliche Prismen dieses Salzes ab. Das Salz zeigt *saure* Reaction.

(Akad. zu Wien (1869) 60, 261.)

Ueber die Hoffmann'sche Tyrosin-Reaction und über die Verbindung des Tyrosins mit Quecksilber. Von M. v. Vintschgau. Verf. hat beobachtet, dass man aus sehr verdünnten Tyrosinlösungen mit verdünntem salpetersauren Quecksilberoxyd aus den kochenden Lösungen, so lange sie noch keinen Niederschlag beim Mischen geben, beim Erkalten doppelt vierseitige mikroskopische Pyramiden oder Nadeln erhält, die in Wasser wenig löslich sind: $C_9H_{11}NO_3 + 2HgO + 2H_2O$ bei 100°. Setzt man solange zur kochenden Tyrosinlösung salpetersaures Quecksilberoxyd als ein Niederschlag entsteht, so ist dieser eine unkrystalinische gelbe Verbindung: (bei 100°) $C_9H_{11}NO_3 + 3HgO + H_2O$. (Akad· zu Wien (1869) 60, 276.)

Ueber eine neue Methode zur Bereitung von Chlor. Von Henry Deacon. — Wenn man ein Gemenge von Salzsäuregas und Sauerstoffgas über erhitzten Kupfervitriol leitet, so wird die Salzsäure zu Chlor oxydirt, ohne dass das schwefelsaure Kupfer zersetzt wird. Der Verf. taucht gewöhnliche rothe Ziegelsteinstücke in eine concentrirte Kupfervitriollösung, trocknet sie, füllt damit eine Röhre (bei Versuchen im Kleinen eine gewöhnliche Verbrennungsröhre) und leitet ein Gemenge von Salzsäure und Luft darüber. Die geeignetste Temperatur ist 370—400° (700—750° F.), aber die Zersetzung findet schon statt bei etwas über 200° (400° F.). Wenn die Temperatur über 427° (800° F.) steigt, so verflüchtigt sich Chlorkupfer. Bei gehöriger Vorsicht kann man auf diese Weise mit einem Aeq. Kupfer viele hundert Aeq. Chlor erhalten. Der Verf. ist jetzt damit beschäftigt, diese Methode im Grossen anzuwenden. (Chem. News. 22, 157.)

Ueber diglycolamidsalpetersaures Silber. Von W. Heintz. — Vermischt man heisse concentrirte Lösungen von Diglycolamidsäure (1 Mol.) und Silbernitrat (2 Mol.), so krystallisirt beim langsamen Erkalten *diglycolamidsalpetersaures Silber* $C_4H_6N_2O_7Ag_2 + H_2O$ in grossen, gestreckten, anscheinend schiefrhombischen Tafeln; aus der Mutterlauge scheiden sich nach Zusatz von heissem Alkohol beim Erkalten weitere Mengen des Salzes aus. Das Salz verliert bei 100 bis 110° das Krystallwasser, färbt sich bei weiterem Erhitzen gelb und braun, schmilzt theilweise und zersetzt sich. Es löst sich nicht in Alkohol; wird durch Wasser unter Abscheidung von diglycolamidsaurem Silber zersetzt, von welchem ein Theil durch die freiwerdende Salpetersäure gelöst bleibt; die vorsichtig verdunstete Lösung scheidet daher von neuem etwas diglycolamidsalpetersaures Silber ab. Es gelang Verf. nicht, diesem Silbersalz entsprechende Blei-, Kupfer- oder Baryumsalze zu erhalten. Das gelegentlich dieser Versuche erhaltene diglycolamidsaure Blei $C_4H_5NO_4Pb$ krystallisirt in wasserfreien Nadeln.

(Ann. Chem. Pharm. 156, 51.)

Ueber den Einfluss einiger organischer und unorganischer Salze auf das Krystallisationsvermögen des Rohrzuckers. Von Alfr. Marschall. — Ueber die Natur der Körper, welche Zucker in Flüssigkeiten zurückhält, aus denen er krystallisirt, über die Natur der sogenannten Melassebildner weiss man noch nichts bestimmtes. Allgemein werden die Salze in den Zuckersäften als Melassebildner betrachtet. Verf. stellte sich die Aufgabe, zu bestimmen, in welchem Grade den Salzen diese Eigenschaft zukomme. Er stellte sich von den verschiedenen Salzen, die in Rübensäften vorkommen können, Lösungen von bestimmtem Gehalte her. Von diesen schloss er je 10 Cc. mit 35 Grm. Zucker in Röhren ein, erhitzte die zugeschmolzenen Röhren im Dampfbade und liess dann 17—21 Tage den Zucker auskrystallisiren bei einer Temperatur von etwa 16—17° C. Der flüssige Inhalt der dann geöffneten Röhren wurde nun untersucht. Der Zuckergehalt und der Salzgehalt der Mutterlauge wurde bestimmt. 10 Cc. Wasser vermögen 20 Grm. Zucker zu lösen, es war also so viel Zucker vorhanden, dass die Salzlösungen sich vollständig mit Zucker sättigen konnten. Enthielten nun die Lösungen mehr Zucker, als eine unter gleichen Verhältnissen hergestellte wässrige Zuckerlösung, so wirkte das Salz melassebildend, enthielt dagegen die Lösung weniger Zucker als eine wässrige Zuckerlösung, so entzog das Salz dem Zucker sein Lösungsmittel, das Salz beförderte die Krystallisation, wirkte negativ melassebildend. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten folgt nun:

1. *Negative Melassebildner*, das Lösungsvermögen des Wassers für Zucker verringernd sind: Schwefelsaures Natrium, salpetersaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, salpetersaures Magnesium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, salpetersaures Calcium, asparaginsaures Kalium, essigsaures Natrium, buttersaures Natrium, valeriansaures Natrium und apfelsaures Natrium.

2. *Indifferente Stoffe*, welche auf die Krystallisation des Zuckers ohne Einfluss sind: Schwefelsaures Kalium, salpetersaures Kalium. Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaures Natrium, Aetzkalk, valeriansaures Kalium, oxalsaures Kalium, äpfelsaures Kalium, oxalsaures Natrium, citronensaures Natrium und asparaginsaures Natrium.

3. *Positive Melassebildner* sind: Kohlensaures Kalium (Salzcoëfficient: 3,8), essigsaures Kalium (Salzc: 0,9), buttersaures Kalium (Salzc: 0,9), citronensaures Kalium (Salzc: 0,6).

Die eigentlichen Melassebildner unter den Salzen sind demnach solche, die selbst äusserst schwer krystallisiren. Sie sind ausschliesslich Kaliumsalze, die Natriumsalze stehen fast alle neben den negativen Melassebildnern. Das kohlensaure Kalium besonders wirkt melassebildend, und erklärt sich daraus die bekannte Thatsache, dass man mehr Zucker aus einem mit Schwefelsäure neutralisirtem Dicksafte krystallisirt bekommen kann. — Die negativen Melassebildner bringen zum Theil eine sehr bedeutende Menge Zucker aus den Lösungen. So das schwefelsaure Magnesium sein 10faches Gewicht, salpetersaures Magnesium sein 6faches, Chlormagnesium sein 17faches, Chlorcalcium sein 7½faches, salpetersaures Calcium sein 4faches Gewicht an Zucker. Beobachtungen, die gewiss in der Praxis Verwendung finden werden. — Auch mit Betaïn stellte Verf. einen Versuch an, er fand. dass das Betaïn ein negativer Melassebildner sei. Ein Gehalt von 3,37 % Betaïn reichte aus um in 100 Th. Wasser nur 190 Th. Zucker gelöst zu erhalten, statt 200 Th.
(Z. d. Ver. f. Rübenzucker-Industrie. 1870. 339).

Ueber das Absorptionsspectrum der flüssigen Untersalpetersäure. Von Aug. Kundt. — Bisher nahm man an, dass die breiten Absorptionsbänder der flüssigen Untersalpetersäure nicht in Zusammenhang ständen mit den Absorptionsstreifen der gasförmigen Säure. Verf. verglich beide Spectra mit einander vor einem Spectralapparat, der nur schwache Vergrösserung und geringe Dispersion besass in der Weise, dass er ein etwa ¾ Zoll weites Glasrohr mit Untersalpetersäure füllte und die Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit vor den Spalt des Apparats brachte. Die Liniengruppen oben entsprachen Bändern oben. Bei Abkühlung der Flüssigkeit trat das im grünen, beim Erwärmen im rothen Theile des Spectrums deutlich hervor. Wie Gase ein verschiedenes Spectrum geben je nach dem Drucke, der auf ihnen lastet, so scheint das auch noch zu verfolgen zu sein, wenn die Gase durch den Druck flüssig werden. (Pogg. Ann. 141. 157.)

Nachweisung von Morphin und Strychnin neben einander. Von C. Neubauer. — Verf. befolgte bei einer gerichtlichen Untersuchung gerne den Weg, den Otto in seiner Anleitung zur Ermittelung der Gifte angiebt, um die beiden genannten Alkaloide neben einander nachzuweisen. Die alkalisch gemachte Lösung der Alkaloidsalze wurde mit Aether geschüttelt. Nach Otto sollte dann das Strychnin in Lösung gehen, Morphin nicht. Neubauer fand aber in den ersten ätherischen Auszügen ein Gemisch von Strychnin und Morphin, die letzten Auszüge lieferten Krystallisationen, in denen allein Morphin nachzuweisen war. Immer allerdings konnte dem mit Aether erschöpften Rückstande noch durch Amylalkohol Morphin entzogen werden. (Z. anal. Chem. 1870. 240.)

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.

Von H. Hübner.

1. *Ueber die Entbromung der Bibromamidobenzoesäure.* Von Ed. Angerstein. Es ist früher angeführt worden (diese Zeitschr. N. F. 5, 514), dass es mir gelungen ist, eine Bibrombenzoesäure darzustellen, diese in eine Bibromnitrobenzoesäure und darauf in eine Bibromamidobenzoesäure überzuführen, es ist damals aber noch nicht mitgetheilt worden, dass diese Bibromamidobenzoesäure bei Behandlung mit Natriumamalgam in *Metaamidobenzoesäure* (Anthranilsäure) übergeht. Wie leicht einzusehen ist, lässt sich diese Beobachtung sehr wohl durch die herrschenden Ansichten über die Isomerieverhältnisse und die Vertretung der Wasserstoffatome in der Benzoesäure erklären.

2. *Ueber die Entstehungsbedingungen der Orthomonobrombenzoesäure.* Von L. H. Friedburg. Aus Brom und Benzoesäure entsteht, wie früher (diese Zeitschr. N.F. 3, 514) von mir bestätigt worden ist, eine Brombenzoesäure, deren Schmelzpunkt bei 155° liegt, aus welcher *reinen einheitlichen Brombenzoesäure* zwei Bromnitrobenzoesäuren sich ableiten. Neben dieser Brombenzoesäure konnte das Vorkommen einer 2. Brombenzoesäure durchaus *nicht* nachgewiesen werden, im Gegentheil sprechen gewichtige Gründe gegen das gleichzeitige Entstehen einer 2. Brombenzoesäure.[1]) Es fragte sich nun, ob nicht das Brom an einer anderen Stelle in die Benzoesäure eintreten würde, wenn man die Benzoesäure nur soweit umwandelt, dass noch ihr CO unverändert bleibt.

Daher wurde zunächst Benzamid vom Schmelzpunkt + 125° (nicht + 115°) mit der entsprechenden Menge Brom und Wasser auf 120° erhitzt. Es zeigte sich geringer Druck in der Röhre. Die entstandene Bromverbindung erwies sich als bei 155° schmelzende Orthomonobrombenzoesäure. Bromreichere Säuren konnten unter diesen Umständen nicht beobachtet werden.

Stellt man die drei bisher bekannten Bildungsweisen der Orthomonobrombenzoesäure durch unmittelbare Vertretung von Wasserstoff durch Brom zusammen, nämlich die Bildung aus benzoesaurem Silber und Brom (diese Zeitschr. N. F. 5, 514), die aus Benzoesäure und Brom und die aus Benzamid und Brom, so sieht man, dass die Atomgruppen COOAg, COOH und $CONH_2$ das Brom bei seinem Eintritt in das

1) Die schwer umwandelbaren z. B. schwer bromirbaren Verbindungen scheinen viel weniger leicht isomere Verbindungen gleichzeitig zu geben als leicht bromirbare Verbindungen. So giebt also Benzoesäure wahrscheinlich nur eine Monobrombenzoesäure, dagegen besteht das rohe Bromtolnol, wie ich bald zeigen werde, mindestens aus 2 Bromtoluolen, die höchst eigenthümliche feine Isomerieverhältnisse zeigen. (Hübner.)

Phenyl in derselben Weise beeinflussen. Immer erhält das Brom dieselbe Lage zum Carboxyl.

Die Erfahrung hat hier also gezeigt, dass die Gruppen COOH, $CONH_2$ und COOAg die Orthobrombenzoesäurebildung veranlassen, während Brom bei Gegenwart der CH_3-Gruppe im Benzol eine Parasäurebildung möglich macht. Das Verhalten der CN-Gruppe des Benzonitrils konnte vielleicht eine Metastellung des Broms hervorrufen. Es wurde deshalb das Benzonitril mit äquivalenten Mengen Brom in zugeschmolzenen Röhren behandelt und nach geschehener Einwirkung der Röhreninhalt mit Aetzkali und Wasser gekocht. Es schied sich dann ein rothbrauner, dickflüssiger Körper ab. Derselbe wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt, welches eine mikroskopisch krystallinische Verbindung ausfällte. Dieselbe schien sich schlecht reinigen zu lassen. Durch Kalilauge wurde sie selbst bei 120° kaum angegriffen, ebensowenig durch Oxydationsmittel. Aus der Kalilauge konnte eine kleine Menge einer bei 230—235° schmelzenden Säure abgeschieden werden. Es scheint demnach, als verhalte sich das CN im Benzol gegen Brom wie das CH_3 und bedinge die Bildung von *Parabrombenzoesäure.*

Endlich wurde eine Umsetzung in folgendem Sinn angestrebt:

$$2C_6H_4.NH_2COOH + NOOH = (C_6H_4)_2N_3H(COOH)_2 + 2H_2O$$ und

$$(C_6H_4)_2N_3H,(COOH)_2 + HBr = N_2 + C_6H_4BrCOOH + C_6H_4NH_2COOH$$ [1])

Diese Gleichungen haben in der Ortho- und Para-reihe bekanntlich zu wichtigen Ergebnissen geführt. Der einfacheren Handhabung wegen wurde schwefelsaure Anthranilsäure und salpetrigsaures Kalium in äquivalenten Mengen ganz in der Kälte zusammengebracht. Es gelang nicht die Diazoverbindung der Anthranilsäure zu erhalten. Daher wurde eine kalt gehaltene wässrige Lösung von Bromwasserstoff von bekanntem Gehalt zu der kalten Lösung der Anthranilsäure und salpetrigen Säure gesetzt. Die Bromwasserstoffsäure schien eine lebhafte Stickstoffentwickelung zu veranlassen, in der entstandenen Lösung konnte aber nur Salicylsäure undNitrosalicylsäure aufgefunden werden.

---

3. Werthbestimmung des Chloralhydrats. Von Carl Müller.

Der Werth des Chloralhydrats wird bekanntlich durch die Menge des durch ätzende Alkalien daraus abgeschiedenen Chloroforms be-

1) Es sei gestattet, hier an eine alte Abhandlung von Cunze und mir (Ann. Chem. Pharm. 135, 106 oder diese Zeitschr. N. F. 1, 493) zu erinnern, in der sich Beweise für die Kekulé'sche Ansicht der Diazoverbindungen (diese Zeitschr. N. F. 2, 700) finden. Es wird dort gezeigt, dass freies Jod, Jodcyan oder Jodäthyl und die Diazoamidobenzoesäure nicht Dijod-, Cyanjod- oder Aethyljodbenzoesäure geben, sondern, dass stets nur Jodbenzoesäure entsteht, also durch den Austritt des Stickstoffs aus der Diazoamidobenzoesäure nicht Raum für 2, sondern nur für 1 einwerthiges Atom gebildet wird. (Hübner.)

stimmt. Es kommt also darauf an, eine für Jeden leicht ausführbare und dabei scharfe Methode zu finden, um das auf obige Weise gebildete Chloroform genau zu bestimmen.

Zu dem Zwecke wendet man eine vom Boden aus in $^1/_{10}$ Cc getheilte Glasröhre an, füllt in dieselbe 25 Gr. Chloralhydrat und schichtet vorsichtig unter Abkühlung eine Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge Aetzkali darauf und schliesst dieselbe durch einen guten Pfropfen. Nach einigen Augenblicken ist die erste heftigere Reaction vorüber und man kann ohne Gefahr durch vorsichtiges Neigen und schliessliches Schütteln die Reaction vollenden. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Flüssigkeitsschichten scharf und klar von einander getrennt. Man braucht jetzt nur die Cc des gebildeten Chloroforms abzulesen, mit dem spec. Gew. desselben zu multipliciren (mit Berücksichtigung der Temperatur), um daraus durch einfache Rechnung die Procente des gebildeten Chloroforms zu finden. Ich habe auf diese Weise vermittelst dieses sogenannten Chloralometers unter einander gut übereinstimmende und von der theoretischen Menge wenig abweichende Resultate erhalten und kann diese Methode für die Praxis ihrer Einfachheit wegen empfehlen.

Zum Belege nachstehende Analysen.

1. Chloralhydrat in Kuchenform		
	a) 71,6 Proc.	Theoretisch berechnet 72,2 Proc.
	b) 71,9 Proc.	
	c) 72,0 Proc.	
2. In Krystallen:		
	a) 71,2 Proc.	
	b) 71,4 Proc.	

---

4. Ueber Bromsulfobenzoesäure und von ihr abgeleitete Säuren. Von J. Roeters van Lennep.

Orthomonobromsulfobenzoesäure. Diese Säure wurde aus ihrem Bleisalz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Sie krystallisirt in kleinen zarten Nadeln, die an der Luft zerfliessen. Ich werde später die Darstellung ihres Kalksalzes genau beschreiben.

I. Das *Bleisalz*: $C_6H_3Br.COO.SO_2O.Pb(+2H_2O?)$, wird durch Kochen der rohen Sulfosäure mit kohlensaurem Blei dargestellt. Aus der vom schwefelsauren Blei abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz rasch in zu Warzen vereinigten Nadeln heraus. Diese sind in Wasser und Alkohol schwierig löslich. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol kann die Verbindung rein erhalten werden.

Da der Wassergehalt des Salzes bei längerem Liegen über Schwefelsäure abnimmt, so scheint das dichte Salz wasserfrei zu sein und nur hartnäckig Wasser festzuhalten oder sein Krystallwasser langsam über Schwefelsäure abzugeben.

Das *Silbersalz* $C_6H_3Br.CO_2.SO_3.Ag_2$ wird aus der freien Säure mit kohlensaurem Silber dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln und ist schwierig in Wasser löslich.

Das *Kupfersalz* $C_6H_3Br.CO_2.SO_3.Cu$ wurde auf die nämliche Weise wie das Silbersalz bereitet. Es krystallisirt in grünen Nadelwarzen. In Wasser ist es schwer löslich.

Das *Calciumsalz* $C_6H_3Br.CO_2.SO_3.Ca + 1^1/_2H_2O$ wurde in folgender Art gewonnen: Brombenzoesäure vom Schmelzpunkt 152° wurde in einen Kolben gebracht und dann in denselben Schwefelsäureanhydrid hineingeleitet. Nachdem sich die Brombenzoesäure ziemlich vollständig in dem Schwefelsäureanhydrid gelöst hatte, wurde diese Lösung längere Zeit ziemlich stark erwärmt, bis das Entweichen von Schwefelsäureanhydrid in weissen Dämpfen fast ganz aufgehört hatte. Die so erhaltene, viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit wurde in kaltes Wasser gegossen und unzersetzte Brombenzoesäure, wenn solche noch vorhanden war, abfiltrirt. Darauf wurde die klare Flüssigkeit mit Kalkhydrat oder Kreide neutralisirt, gekocht und vom entstandenen Gyps abfiltrirt. Das so erhaltene Kalksalz löst sich leicht in Wasser, schwierig in kaltem und heissem Alkohol. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt es leicht rein heraus. Das Salz erscheint unter dem Mikroskop betrachtet in nadelförmigen Krystallen.

Das *Bariumsalz* $C_6H_3Br.CO_2.SO_3Ba + 2^1/_2H_2O$ wird aus der freien Säure und kohlensaurem Barium dargestellt; es krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln und ist leicht in Wasser und stärkerem, kochenden Alkohol löslich.

Das *Magnesiumsalz* krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem und heissem Alkohol. Das *Natriumsalz* bildet kleine zu Gruppen vereinigte Nadeln.

Das *saure Bariumsalz* $(C_6H_3Br.CO_2H.SO_2O)_2Ba + 1H_2O$ entsteht wenn man das neutrale Bariumsalz aus Salzsäure auskrystallisiren lässt, und die Krystalle aus Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. Das Salz krystallisirt besser als das neutrale in deutlichen, aber immerhin noch sehr kleinen Nadeln.

Das *saure Natriumsalz* $C_6H_3Br.CO_2H.SO_3Na$ erhält man aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes in Salzsäure. Dieses Salz kann in schönen, gut ausgebildeten Nadeln erhalten werden, wenn man es aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz verliert sein Wasser schon beim Stehen über Schwefelsäure oder enthält überhaupt kein Krystallwasser.

Das neutrale *Calciumsalz* bildet aus Salzsäure krystallisirt, zarte, seideglänzende Nadeln.

Da alle diese Salze, besonders die neutralen, sehr schlecht krystallisiren und sehr dichte, die Feuchtigkeit zurückhaltende Krystallmassen bilden, so kann man sie schlecht reinigen und noch weniger gut ihr Krystallwasser bestimmen.

Phosphorbromid und bromsulfobenzoesaures Natrium. In der Hoffnung, folgende Umsetzungen zu erhalten, wurde ein Aequivalent bromsulfobenzoesaures Natrium mit zwei Aequivalenten fünffachen Bromphosphor erhitzt:

$$C_6H_3Br \left\{ \begin{matrix} SO_2ONa \\ COONa \end{matrix} \right. + 2PBr_3Br_2 = C_6H_3Br \left\{ \begin{matrix} SO_2Br \\ COBr \end{matrix} \right. + 2NaBr + 2POBr_3$$

Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde durch Wasser vom Bromnatrium befreit und mit warmem Wasser gekocht, wodurch sich die COBr Gruppe in die COOH Gruppe zerlegen sollte. Man erhielt ein Harz, das beim Erhitzen nicht oder nur unvollständig nach folgender Gleichung zerlegbar war: $C_6H_3Br.CO_2H.SO_2Br = C_6H_3Br_2COOH + SO_2$

Dieses erhitzte Harz wurde dann in Natronlauge gelöst, von einem unlöslichen Theil abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich eine sehr kleine Menge einer Säure ausschied. Die erhaltene geringe Menge Säure war weder aus Wasser noch aus Alkohol in deutlichen Krystallen zu erhalten. Auch das Natronsalz der Säure konnte weder aus Wasser noch aus Alkohol gut krystallisirt erhalten werden. Die Säure wurde daher getrocknet und zwischen Uhrgläser durch Fliesspapier verflüchtigt. Eine auf diese Weise durch zweimalige Verflüchtigung erhaltene Menge zeigte den Schmelzpunkt 182⁰—184⁰ C. Die Säure krystallisirte in ganz feinen glänzenden Nadelchen.

Thihydrobrombenzoesäure. Diese Säure, über welche schon einige vorläufige Bemerkungen von Hübner und Upmann vorliegen, wurde in der Art der Thihydrobrombenzoesäure dargestellt. (Diese Zeitschr. N. F. 6, 294.) Das Natriumsalz der Sulfobrombenzoesäure wurde mit zwei Aequivalenten Phosphorchlorid in einem Kolben auf die bekannte Weise in das Chlorid übergeführt. Die Einwirkung wurde durch Erwärmen unterstützt und dann die wieder erkaltete flüssige Masse mit kaltem Wasser gewaschen. Das Monobromsulfobenzoesäurechlorid bildet ein in Wasser ganz unlösliches Oel. (Diese Zeitschr. N. F. 6, 295.)

Dieses Chlorid wurde in eine Wasserstoffentwickelung von Zinn und Salzsäure eingetragen und mehrere Stunden damit gekocht. Nach anscheinend beendigter Umwandlung liess man die Flüssigkeit erkalten. Schon bei der ersten Behandlung mit Zinn und Salzsäure zeigte sich in der Flüssigkeit eine ungelöste weisse Masse. Die so erhaltene Säure wurde durch sorgfältiges Auswaschen von Zinnchlorür befreit und wiederholt durch Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Der gut mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde darauf in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Zur vollständigen Reinigung endlich wurde die Säure aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die so gereinigte Säure zeigte den Schmelzpunkt 242—243⁰ C.

(ohne Correction) (nach Upmann 254° C.) und dieser Schmelzpunkt veränderte sich nicht, als die Säure noch einmal umkrystallisirt wurde.

Die Säure ist in Wasser kaum löslich, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, woraus sie durch Wasser abgeschieden werden kann. Dieser Säure kommt die Formel $C_6H_3Br.SH.COOH$ *Metathihydromonobrombenzoesäure* zu, da es meiner Ansicht nach nicht wahrscheinlich ist, dass sich in einer lebhaften Wasserstoffentwickelung nicht zunächst die Thihydrosäure bilden sollte. Es ist aber möglich, dass diese Säure durch Oxydation an der Luft leicht in die Dithiobrombenzoesäure $(C_6H_3Br)_2S_2(CO_2H)_2$ übergeht.

Das *Zinksalz* $(C_6H_3Br.SHCOO)_2Zn$ entsteht aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Fällung mit schwefelsaurem Zink. Der Niederschlag ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich.

Das *Bleisalz* $(C_6H_3Br.SHCOO)_2Pb$ wird als Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen einer Lösung von essigsaurem Blei und der Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure und bildet einen weissen, in kaltem und heissem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Das *Bariumsalz* $(C_6H_3Br.SHCOO)_2Ba$ bildet einen weissen Niederschlag beim Zusammenbringen einer Lösung von Chlorbarium und des Ammoniumsalzes der Thihydrobrombenzoesäure. Das Salz ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung in höchstens mikroskopischen, weissen Krystallen ab.

Das *Kalksalz* ist wie das Bariumsalz ein weisser Niederschlag.

Das *Natriumsalz* der Thihydrobrombenzoesäure wurde mit Jod behandelt: $(C_6H_4SCOONa)_2 + 2J = (C_6H_4SCOONa)_2 + 2J$ und dann die Säure abgeschieden. Dieselbe zeigte nun einen Schmelzpunkt von + 130° C. Aus der Lösung ihres Ammoniumsalzes wurde das Zinksalz mit schwefelsaurem Zink als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag gefällt. Es hatte folgende Zusammensetzung: $(C_6H_3Br.S.COO)_2Zn$. Das Bleisalz erhält man durch Fällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit essigsaurem Blei als einen in Wasser unlöslichen Niederschlag. Es bleibt nach diesen Versuchen unentschieden, ob diese Säure mit der vorher beschriebenen gleich ist oder nicht.

Die *Metathihydrobenzoesäure.* Wird Thihydrobrombenzoesäure wochenlang der Einwirkung von frei werdendem Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser ausgesetzt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Um die entbromte Säure rein zu erhalten, wurde die vom Quecksilber abgegossene Lösung der Thihydrobenzoesäure in Natronlauge mit vielem Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure die neue Säure in weissen Flocken abgeschieden. Die Einwirkung von Wasserstoff auf die Thihydrobenzoesäure rief theilweise weitere Zersetzungen hervor, erkennbar an einem deutlichen Geruch nach Buttersäure. Die Thihydrobenzoesäure lässt sich von der verunreinigenden Säure befreien, indem man sie öfters aus Alkohol, worin die Thihydrobenzoesäure leicht löslich ist, umkrystallisirt, oder aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Was-

ser ausfällt. In kochendem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Flocken aus demselben ab. Sie zeigt, unter dem Mikroskop betrachtet, krystallinische Beschaffenheit. Ihr Schmelzpunkt liegt bei + 206° C. (uncorr.) und bei diesem Wärmegrad scheint sie sich zu zersetzen. Die in Wasser gelöste und daraus wieder abgeschiedene Säure zeigte einen Schmelzpunkt von +200—205° C.

Ihre Zink- und Bleisalze bekommt man als Niederschläge durch Fällung von schwefelsaurem Zink und essigsaurem Blei mit der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure. Das Zinksalz ist in kochendem Wasser löslich, aber nicht krystallisirbar. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich und zeigt folgende Zusammensetzung: $(C_6H_4SH.COO)_2Pb$ oder $(C_6H_4)_2S_2(CO_2)_2Pb$. Der Aether dieser Säure krystallisirt nicht.

Ueber die Spaltung des Caffeïdins durch Barythydrat.

Von Franz Rosengarten und Adolph Strecker.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 1.)

Otto Schultzen erhielt (diese Zeitschr. N. F. 3, 614) bei der Spaltung des Caffeïdins durch Baryumhydrat einen Körper von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$, welchen er für verschieden von Alanin und Sarkosin hält. Verf. fanden, dass dieser Körper identisch ist mit Sarkosin; sie erhielten das Platin- und Golddoppelsalz desselben, deren Darstellung Schultzen nicht gelang, und fanden diese Salze identisch mit denen des Sarkosins. Verf. erhielten ferner eine *Kupferverbindung des Sarkosins* $(C_3H_6NO_2)_2Cu + 2H_2O$ in tief blauen rhombischen Krystallen; Sarkosin aus Caffeïdin und aus Kreatin liefern ganz dieselbe Kupferverbindung. Verf. haben endlich das Sarkosin aus Caffeïdin durch Vereinigung mit Cyanamid in Kreatin übergeführt, und zwar indem sie eine wässerige Lösung desselben mit Cyanamid in concentrirter Lösung und wenig Ammoniak versetzt sich selbst überliessen; die Verhältnisse waren die von Strecker bei der Bildung des Glycocyamins (Jahresber. 1861, 530) angewandten. Dieses Verfahren lieferte aus 100 Theilen Sarkosin über 130 Thl. umkrystallisirtes Kreatin, während Volhard nach seinem Verfahren nur 20 Proc. Kreatin erhielt. — Alle übrigen Angaben Schultzen's konnten Verf. bestätigen; auch der Umstand, dass Schultzen durch Behandlung des Körpers $C_3H_7NO_2$ mit salpetriger Säure ein Nitrosoprodukt erhielt, ist ein weiterer Beweis dafür, dass jener Körper Sarkosin, d. i. Methylglycocoll ist, da bekanntlich die Imidverbindungen mit salpetriger Säure Nitrosoprodukte liefern. (Die richtige Formel des Calciumsalzes dieser Nitrosoverbindung ist nach brieflicher Mittheilung Schultzen's an Strecker $(C_3H_5(NO)NO_2)_2Cu$ + aq,

wonach die in Schultzen's Abhandlung (a. a. O.) gegebene Formel zu berichtigen ist.) — Verf. geben schliesslich für das Caffeïn die Strukturformel:

```
       NCH3 — CO — NCH3
        |            |
 CN—C              CH2
        ||           |
        N — CH2 —— CO
```

Verbindungen einiger Aldehyde mit Amiden.

Von Dr. Ludwig Medicus.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 44.)

Oenanthylidendibenzodiamid $C_{21}H_{26}N_2O_2$. Entsteht bei 4 bis 5stündigem Erhitzen von Oenanthal (1 Mol.) mit Benzamid (2 Mol.) nach der Gleichung: $C_7H_{14}O + 2C_7H_7NO = C_{21}H_{26}N_2O_2 + H_2O$. Zu langes Erhitzen vermindert, anscheinend durch theilweise Rückbildung der Componenten, die Ausbeute. Das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigte Produkt ist eine flockig-krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Weingeist; schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung bei 128°; hält hartnäckig den Geruch nach Oenanthal fest. Es ist völlig neutral, wird selbst von siedender Kalilauge nicht zerlegt, beim Kochen mit Salzsäure entstehen Oenanthal und Benzamid.

Oenanthylidendimononitrobenzodiamid $C_{21}H_{24}N_4O_6$ wird aus Oenanthal und Nitrobenzamid in Krystallnadeln erhalten; das Verfahren ist ganz wie bei dem Oenanthylidendibenzodiamid. Dem Letzteren entspricht es auch in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel, Kalilauge und Sslzsäure. Es schmilzt bei 170°, zersetzt sich bei raschem Erhitzen. Bei Behandlung mit weingeistigem Schwefelammonium entsteht die entsprechende Amidoverbindung, die Verf. indess noch nicht ganz rein erhalten hat.

Benzylidenoxamid, $C_2H_2(C_7H_6)N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, entsteht zwar nicht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Oxamid, wohl aber aus Benzaldehyd und Oxamethan; das Oxamethan zerfällt bei der Reaction in Oxaläther und Oxamid, welches in statu nascendi sich mit dem Benzaldehyd unter Wasseraustritt vereinigt. Zur Darstellung wird Oxamethan (2 Mol. mit Benzaldehyd (1 Mol.) 4 bis 5 Stunden lang auf 150° erhitzt; es entweichen Kohlensäure, Wasser und eine leichte mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, während im Rückstand Oxamid, Oxamethan, Benzylidenoxamid, Benzaldehyd, Oxaläther und eine Base bleiben. Aus dem Rückstand entfernt man zuerst die Haupt-

menge des Benzaldehyds durch Ausziehen mit Aether, löst sodann in siedendem Alkohol, filtrit vom ungelösten Oxamid ab, dampft ein, behandelt mit Aetherweingeist und krystallisirt das in letzterem unlösliche Benzylidenoxamid aus kochendem Wasser um. — *Benzylidenoxamid* löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, krystallisirt aus beiden in seideglänzenden, oft büschelförmig vereinigten Nadeln. Auch in kochendem Wasser löst es sich leicht und krystallisirt daraus in spröden, glänzenden und zuweilen lang und federartig verzweigten Blättchen. Es verliert bei 100° das Krystallwasser, beginnt über 200° sich zu zersetzen und schmilzt erst in höherer Temperatur unter gänzlicher Zersetzung. Durch kochende Kalilauge wird es leicht, durch Salzsäure dagegen weit langsamer unter Regeneration von Benzaldehyd zerlegt. — Die beschriebenen Versuche widerlegen die Angabe Schiff's (Ann. Ch. Pharm. 148, 330), dass Aldehyde nur auf solche Säureamide einwirken, in deren NH_2-Gruppe Wasserstoff durch andere Radicale ersetzt ist.

Ueber Essigpiperidinverbindungen.

Von K. Kraut.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 66.)

Durch Einwirkung von Piperidin auf Monochloressigsäure entsteht neben Piperidinchlorhydrat eine Verbindung $NC_7H_{15}O_3$, die Verf. *Essigpiperidiniumoxydhydrat* nennt: $2NC_5H_{11} + ClCH_2.CO_2H + H_2O = HO.C_5H_{10}.HN.CH_2.CO_2H + NC_5H_{11}.HCl$. Zur Darstellung lässt man eine wässerige Lösung von Piperidin, (mindestens 2 Mol.) und Monochloressigsäure (1 Mol.) einige Tage stehen, destillirt das überschüssige Piperidin ab, schüttelt den Rückstand mit Silberoxyd, befreit das Filtrat vom Chlorsilber, durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber, kocht, so lange Piperidin übergeht, verdunstet zur Krystallisation und reinigt durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — *Essigpiperidiniumoxydhydrat* krystallisirt in luftbeständigen, glasglänzenden Säulen, nach Guthe's Bestimmungen, rhombischen, hemiedrischen Combinationen von $\frac{P}{2}, \infty P, \infty \breve{P} \infty$ (nähere Angaben in der Originalabhandlung). Dasselbe reagirt neutral, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, entwickelt bei raschem Erhitzen alkalisch reagirenden Dampf, löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Weingeist. Kaliumhydrat entwickelt erst beim Schmelzen alkalischen Dampf; Phosphormolybdänsäure fällt aus der salpetersauren Lösung käsige Flocken, die sich bald in einen gelben pulverigen Niederschlag verwandeln; die Lösung von Silberoxyd in wässerigem Essigpiperidiniumoxydhydrat scheidet beim Erwärmen einen Silberspiegel aus. — Kupferoxyd löst sich in

der erwärmten wässerigen Lösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die beim Verdunsten blaue glänzende Blätter der *Kupferverbindung* $(NC_7H_{12}O_2)_2Cu + 4H_2O$, abscheidet, die über Vitriolöl oder bei 100° das Krystallwasser verlieren, indem sie matt und violett werden. Die wasserfreie Kupferverbindung leitet sich also nicht mehr vom Essigpiperidiniumoxydhydrat, sondern vom Essigpiperidin ab. Die wässerige Lösung derselben wird durch Weingeist nicht gefällt. — *Essigpiperidiniumchlorid* $NC_7H_{14}O_2Cl$ ist eine strahlige Krystallmasse. — *Chlorgold-Essigpiperidiniumchlorid* $4NC_7H_{13}O_2,3HCl,3AuCl_3$ fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen als Oel nieder, krystallisirt aus verdünnteren in Drusen, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen. Die Resultate der Analyse lassen auch die Formel $3(NC_7H_{14}O_2Cl,AuCl_3) + NC_7H_{15}O_3$ zu. — *Chlorbaryum-Essigpiperidin* $NC_7H_{13}O_2,BaCl_2$ wird als lockerer weisser Niederschlag erhalten, wenn man Essigpiperidiniumchlorid mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt, einengt und mit Weingeist fällt; in Lösung bleibt Essigpiperidiniumoxydhydrat. Löst sich leicht in Wasser, beim Verdunsten der Lösung krystallisirt Chlorbaryum.

Untersuchungen über die Sulfosäuren des Mesitylens.

II.

Von Heinrich Rose.

Nitromesitylensulfosäure aus Mesitylensulfosäure. In rauchender Salpetersäure, für deren Abkühlung besonders sorgfältig gesorgt wurde, löste sich, in kleinen Mengen allmählich eingetragen, Mesitylensulfosäure ohne Gasentwicklung. Es trat dabei eine starke Bräunung der Flüssigkeit ein, welche in wenigen Stunden fast gänzlich wieder verschwand, worauf dann die Lösung in viel Wasser ausgegossen wurde. Ausser wenigen Oeltröpfchen (wohl unreines Nitromesitylen) schied sich hierbei eine beträchtliche Menge weisser Flocken aus, die sich als Dinitromesitylen erwiesen. Von diesen Flocken und dem Oel durch Filtration befreit wurde die Flüssigkeit sehr oft mit stets neu zugesetztem Wasser auf dem Wasserbade eingeengt, so die überschüssige Salpetersäure fast völlig entfernt und schliesslich wurde eingedampft bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten erstarrte der Rest zu einer Krystallmasse, aus welcher durch Auspressen, Umkrystallisiren u. s. w. leicht die reine Säure in spröden, wasserhellen, zweiseitig zugespitzten prismatischen Krystallen erhalten wurde. Die Nitromesitylensulfosäure $C_6(CH_3)_3HNO_2SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$ ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich. Sie verliert ihr Krystallwasser über Schwefelsäure, indem sie dabei undurchsichtig weiss wird; bei längerem Verweilen im Sonnenlicht färbt sie sich gelblich. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 131° bestimmt. Im Allgemeinen krystallisiren ihre

Salze gut, sind in heissem Wasser leicht löslich und verbrennen, wie die Säure mit plötzlichem lebhaftem Aufsprühen.

Baryumsalz $(C_6(CH_3)_3HNO_2SO_3)_2Ba$. Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in schönen sternförmigen Krystallgruppen, deren schwachgelbliche Färbung auch mit Thierkohle nicht ganz zu entfernen ist. In kaltem Wasser und in Alkohol ist es schwer löslich, in Aether fast unlöslich.

Kaliumsalz $C_6(CH_3)_3HNO_2SO_3K + H_2O$. Krystallisirt in grossen Nadeln oder auch in breiteren blättrigen Formen, ist in Alkohol und in kaltem Wasser leichtlöslich und leicht fast rein weiss zu erhalten.

Kupfersalz $[C_6(CH_3)_3HNO_2SO_3]_2Cu + 3H_2O$. Breite perlmutterglänzende Schuppen von schwach grünlicher Färbung, welche in kaltem Wasser ziemlich leichtlöslich sind.

Bleisalz $[C_6(CH_3)_3HNO_2SO_3]_2Pb + H_2O$. Wird aus heisser wässriger Lösung in glänzend weissen Krystallbüscheln erhalten und ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. Das in kaltem Wasser, sowie in Alkohol leichtlösliche Ammoniumsalz krystallisirt stets in kleinen körnigen Warzen.

Amidomesitylensulfosäure $C_6(CH_3)_3HNH_2SO_3H + H_2O$. Diese Säure wurde dargestellt durch Reduktion der Nitrosäure mit Schwefelammonium. Nitromesitylensulfosäure wurde in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, diese Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Schwefelammoniums oder bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt, filtrirt, das Filtrat kochend mit Salzsäure versetzt und von etwa noch ausgeschiedenem Schwefel kochend abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich schwach röthlich gefärbte Krystallnadeln der Amidomesitylensulfosäure aus, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren so rein erhalten wurden, dass sie fast weiss, seideglänzend erschienen. Beim Aufbewahren im Licht nehmen dieselben jedoch wieder eine röthliche Färbung an. Von blendender Weisse erhält man die Säure, wenn man sie bei Vermeidung von Wärme aus den concentrirten wässrigen Lösungen ihrer leichtlöslichen Salze durch eine Säure ausscheidet.

Die Amidomesitylensulfosäure krystallisirt bei langsamem Erkalten ihrer wässrigen Lösung in schönen, regelmässig ausgebildeten Prismen mit Endflächen aus concentrirter heisser Lösung in feinen Nadeln, welche sich unter dem Mikroskop ebenfalls als Prismen mit Endflächen ausweisen; stets mit demselben Krystallwassergehalte. Ihr Krystallwasser verliert sie über Schwefelsäure. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem bei weitem löslicher; in heissem Alkohol ist sie unschwer löslich.

Diese Säure verbindet sich nicht mit Salzsäure und krystallisirt unverändert aus ihrer Lösung in ziemlich starker Schwefelsäure. Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus und ihre Lösung röthet Lakmus lebhaft.

Ihre Salze krystallisiren gut, sind in Wasser meistens leicht löslich; diese Lösungen erleiden beim Erhitzen oder Eindampfen geringe

Zersetzung, indem sie sich dabei gelblich färben. Sie zersetzt sich erst über 200° erhitzt unter Zurücklassung einer nicht schwer verbrennlichen Kohle.

Baryumsalz $[C_6(CH_3)_3HNH_2SO_3]_2Ba$. Krystallisirt aus heissem Wasser in gelblich gefärbten Krystallwarzen. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit löslicher als das Baryumsalz der Nitrosäure.

Magnesiumsalz $[C_6(CH_3)_3HNH_2SO_3]_2Mg + 3H_2O$. Aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in schönen, harten durchsichtigen Krystallen von gelblicher Färbung.

Zinksalz $[C_6(CH_3)_3HNH_2SO_3]_2Zn + 5H_2O$. Aus heissem Wasser leicht in schönen Krystallen zu erhalten, auch in kaltem Wasser leicht löslich.

Bleisalz $[C_6(CH_3)_3HNH_2SO_3]_2Pb + H_2O$. Ebenfalls gut krystallisirend und auch in kaltem Wasser leicht löslich.

Die *Calcium-*, *Natrium-*, *Ammonium*-Salze sind ebenfalls auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, weit weniger das Silbersalz.

Meine Versuche, eine *Nitromesitylensulfosäure aus Nitromesitylen* darzustellen, haben bisher noch kein günstiges Resultat geliefert. Meine Untersuchungen über die Sulfosäuren des Mesitylens wurden auf Veranlassung und Rath des Herrn Professor Dr. Hübner in Göttingen hin unternommen.

Ueber Fluorbenzoesäure und Fluorbenzol.

Von R. Schmitt und H. von Gehren.

(J. pr. Chemie N. F. 1, 394.)

Diazo-Amidobenzoesäure wird von Fluorsäure genau so zersetzt, wie durch Chlor oder Jodwasserstoffsäure. Unter Entwicklung von Stickgas bildet sich Fluorbenzoesäure und Fluorwasserstoff-Amidobenzoesäure. $C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2HFl = C_7H_5FlO_2 + C_7H_7NO_2HFl + 2N$. Die Reaction wurde vorgenommen in einer Platinschale. Nur beim Erwärmen tritt Stickgasentwicklung ein. Man erwärmt, bis alles Ungelöste verschwunden ist und die Gasentwicklung aufgehört hat. Beim Erkalten krystallisirt die rohe Fluorbenzosäure aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, schliesslich unter Anwendung von Thierkohle von einem rothen harzartigen Nebenproducte, durch Umkrystallisiren aus Aether aber von der Fluorwasserstoff-Amidobenzoesäure, die in Aether unlöslich ist, gereinigt werden muss. Sie bildet dann farblose Krystalle, rhombische Prismen, die denen der Benzoesäure sehr ähnlich sind.. Auf dem Wasserbade verdunstet viel von der Verbindung, sie muss bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Schmelzpunct 182°, Erstarrungspunct 170°. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, von heissem Wasser, Alkohol und Aether wird sie leicht gelöst. — Sie reagirt stark sauer, treibt aus

Alkalicorbonaten Kohlensäure aus, löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, wirkt auf Glas nicht ätzend und bildet bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure: Nitrofluorbenzoesäure.

Mit Metallen bildet die Säure nur neutrale Salze, die in Wasser löslich sind und gut krystallisiren. Das Silbersalz, dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak, Fällung dieser neutralen Lösung mit Silbernitrat, Auflösung des gewaschenen Niederschlags in heissem Wasser und Erkalten, bildet gelbliche Blättchen von der Formel $C_6H_4Fl.CO_2Ag$

Das *Calciumsalz* wurde direct durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat erhalten. Es krystallisirt in schönen Prismen, seine Formel ist: $2C_6H_4FlCO_2Ca + 3H_2O$.

Das *Bariumsalz* $C_6H_4FlCO_2Ba + 2H_2O$ wird analog dem Calciumsalze dargestellt. Sättigt man die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure, so bekommt man einen Aether der Fluorbenzoesäure in Krystallen, die unzersetzt flüchtig wird. — In allen den genannten Verbindungen gelang es nicht, den Fluorgehalt genau zu ermitteln. Wenn man die Verbindungen mit reinem Kalke mischt, glüht und den Rückstand in schwacher Essigsäure löst, um das Fluorcalcium zu isoliren, so bekommt man immer viel zu kleine Zahlen. Als die Verf. den Dampf der Verbindung in einem Platinrohr über glühenden Kalk leiteten, bekamen sie Zahlen, die 2—3 Proc. unter den berechneten blieben. Es lag die Vermuthung nahe, dass wie das benzoesaure Calcium mit Kalk Benzol, so hier die Fluorbenzoesauren Salze Fluorbenzol lieferten. Das ist in der That so. 4,3 Th. reines Calciumhydrat wurden mit 1 Th. fluorbenzoesaurem Calcium in einer schwerschmelzbaren Retorte erhitzt. Das oelhaltige Destillat wurde von Wasser durch Chlorcalcium befreit und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Zwischen 180 — 183° liegt der Siedepunct des reinen Fluorbenzols. Es erstarrt rasch zu einer schuppigen Masse, die stark nach Benzol riecht. Schmelzpunct 40°. Es brennt mit russender Flamme, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Analyse führte zu der Formel C_6H_5Fl. Die Dampfdichte wurde beobachtet zu 3,476.

Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen.

Von Th. Kempf.

(J. pr. Chem. N. F. 1,402.)

Die früher vom Verf. gemachten Angaben (diese Zeitschr. N. F. 6, 205 u. 235.) werden hier vervollständigt. Der Inhalt von mehren Röhren, in denen 3 Th. Phenol mit 2 Th. flüssigem Phosgen erhitzt waren,

wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat besass einen stechenden Geruch, der durch Natronlauge und heisses Wasser beseitigt werden konnte. Es gelang dem Verf. nicht, die chlorhaltige Verbindung von diesem Destillate zu isoliren. Trotzdem glaubt er, in demselben die Combination $C_6H_5O.COCl$ zu haben. Diese Annahme wird unterstützt durch das Verhalten des Destillats gegen Ammoniak. Das durch Kupfervitriol getrocknete Destillat wurde in Aether gelöst und mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Aus dem Filtrat vom abgeschiedenen Salmiak entstanden beim Verdunsten schöne Blättchen einer Verbindung, die die Zusammensetzung: $CO\begin{cases} H_2N \\ OC_6H_5 \end{cases}$ hat, also carbaminsaurer Phenyläther ist. Dieser Körper schmilzt bei 141°, löst sich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. — Mit Natronlauge giebt der Aether Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumphenylat. — Mit gesättigter Ammoniaklösung auf 140° erhitzt giebt er Phenol und Harnstoff. — Der Rückstand bei obiger Destillation oder auch der feste Körper, der sichbei der Behandlung des Rohprodukts mit verdünnter Natronlauge bildet, ist *kohlensaures Phenol*. Seine Eigenschaften sind schon früher (a. a. O.) beschrieben. Das kohlensaure Phenol suchte Verf. zu nitriren. Da Salpetersäure für sich nur sehr schwer einwirkt, wurde ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure angewandt. Dieses Säuregemisch wurde mit einer Schicht von reiner Salpetersäure bedeckt und in diese das kohlensaure Phenol gebracht. Man mässigt dadurch die heftige Reaction. Nach einigen Tagen ist das Gemisch homogen geworden. Auf Zusatz von viel Wasser fallen schwach gelb gefärbte Flocken aus, die mit Wasser gewaschen werden können. Aus Benzol umkrystallisirt bildet das Product warzenförmige gelbe Krystalle von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2\{O \\ C_6H_3(NO_2)_2\{O \end{matrix}\right\}CO$, ist also kohlensaures Dinitrophenol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 125,5°. An der Luft erhitzt verbreitet es stechend riechende Dämpfe, bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein. — Erst durch anhaltendes Kochen mit Wasser zerfällt die Verbindung in Kohlensäure und Dinitrophenol. In Wasser, Aether und Alkohol ist der Körper sehr schwer löslich. Von wasserhaltigem Alkohol wird er beim Kochen zersetzt. — Mit Wasser in Röhren eingeschmolzen zerfällt das kohlensaure Dinitrophenol in Kohlensäure und Dinitrophenol. — Mit absolutem Alkohol so behandelt liefert das kohlensaure Dinitrophenol andere Zersetzungsproducte. — Mit Aetzbaryt in der Röhre erhitzt ergiebt die Verbindung Bariumcarbonat und dinitrophenylsaures Barium.

Flüssiges Phosgen verhält sich gegen *Kresol* genau wie gegen Phenol. Auch hier gelang es dem Verf. nicht, das chlorkohlensaure Kresyloxyd zu isoliren. Aber das Vorhandensein desselben wurde wieder nachgewiesen durch die Bildung des carbaminsauren Kresyloxyds. Diese Substanz $\left(CO\begin{cases} H_2N \\ OC_7H_7 \end{cases}\right)$ schmilzt bei 125°, löst sich

schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. — Kohlensauren Kresyläther konnte Verf. nicht erhalten.

Thymol wird viel schwerer als Phenol und Kresol von dem flüssigen Phosgen angegriffen. Aber auch hier bekam Kempf die schon oben beschriebenen entsprechenden Verbindungen.

Einwirkung des Phosgens auf Benzoylwasserstoff. Reines blausäurefreies Bittermandelöl giebt mit Phosgen in Röhren eingeschlossen auf 120—130° erhitzt reichlich Kohlensäure aus. Der Röhreninhalt wurde, um den unverändert gebliebenen Benzoealdehyd zu entfernen, mit saurem Natriumsulfit geschüttelt, die weiche Krystallmasse in Wasser gelöst. Dabei blieb ein schweres Oel zurück, das mit Wasser gewaschen, nachher mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet bei 204—208° destillirte. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung des Chlorobenzols: $C_6H_5CCl_2H$. Phosgen wirkt also auf Benzoylwasserstoff nach der Gleichung: $C_6H_5COH + COCl_2 = C_6H_5CCl_2H + CO_2$.

Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Essigsäure. Erst bei einer Temperatur von 110—120° wirken die Körper aufeinander nach der Gleichung: $CH_3.CO.OH + COCl_2 = CH_3COCl + HCl + CO_2$ und es entsteht also Chloracetyl. Auf *Aceton* wirkt Phosgen nur in sehr geringem Grade ein. Das Gemisch nahm in der Röhre bei 110—120° erst nach einigen Tagen eine braune Farbe an. Der Röhreninhalt lieferte bei der nachherigen Destillation nur sehr geringe Mengen eines bei 120 bis 135° siedenden chlorhaltigen Produkts. Verf. hält es für Dichloraceton. — Epichlorhydrin, Milchsäure, Schwefelkohlenstoff und die Mononitrophenole werden von flüssigem Phosgen in der Hitze kaum angegriffen.

Ueber Brenzweinsulfosäure.

Von Dr. Theodor Wieland.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 34.)

Wird neutrales Kaliumsulfit (1 Mol.) mit Itaconsäure (1 Mol.) in mässig concentrirter Lösung einige Stunden lang gekocht, so entsteht *brenzweinsulfosaures Kalium*, ein beim Abdampfen syrupartig, durch Fällen mit Alkohol gummiartig zu erhaltendes Salz. Seine Lösung giebt mit Baryum- oder Bleiacetat amorphe, kleisterartige Niederschläge, die zu glasartigen Massen eintrocknen. Durch Chlorcalcium dagegen fällt ein krystallinisches, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz. $(C_5H_5SO_7)_2Ca_3 + 7H_2O$; 5 Mol. des Krystallwassers entweichen bei 110°, ein weiteres bei 160°, das letzte aber erst bei 180°; bei 190 bis 200° tritt Bräunung und Zersetzung ein. Die aus dem Calciumsalz durch Oxal- oder Schwefelsäure abgeschie-

dene *Brenzweinsulfosäure* ist krystallinisch, sehr löslich in Wasser, wurde aber noch nicht völlig rein erhalten. Bei theilweiser Neutralisation mit Kaliumcarbonat oder Ammoniak entstehen warzenförmig krystallisirende saure Salze, die in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwieriger, in starkem Alkohol nicht löslich sind; Eisen-, Kupfer-, Quecksilber-, Zinksalze fällen die Kaliumsalzlösung nicht. — Bei Einwirkung von Kaliumsulfit auf Citracon- und Mesaconsäure erhielt Verf. Brenzweinsulfosäuren, deren Calciumsalz sich nicht von dem aus Itaconsäure erhaltenen unterschied, die auch im übrigen, soweit sie untersucht wurden, die gleichen Reactionen wie letztere Säure zeigten. — Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat liefern alle 3 Säuren neben Kaliumsulfit eine Säure $C_5H_8O_5$, die mit Simpsons *Oxypyroweinsäure* identisch zu sein scheint; dieselbe bildet harte, in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliche Krystalle, und wird aus neutraler Lösung durch Kupfersalze gefällt; ihr Silbersalz $C_5H_6O_5Ag_2 + H_2O$ verliert das Krystallwasser bei 60°, zersetzt sich schon bei 100°.

Ueber einige aus Asparaginsäure entstehende Producte.

Von Dr. Eugen Schaal.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 24.)

Asparagin kann aus Asparaginsäure erhalten werden, indem man den sauren Aether der letzteren mit starker Ammoniakflüssigkeit behandelt. Der saure Aether, erhalten aus dem sauren Silbersalz und Jodäthyl, ist krystallisirbar und optisch unwirksam. — Wird Asparagin mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in einer Abdampfschale im Wasserbad gekocht, die möglichst trockne Masse dann in einer Retorte unter Ueberleiten trockner Kohlensäure 10 Stunden lang auf 120° erhitzt, so treten bei darauf folgender Erhöhung der Temperatur bei 140° Salzsäure und Wasser aus, und die Masse wird schliesslich nach mehrtägigem und allmälig bis auf 200° gesteigertem Erhitzen trocken und stösst keine sauren Dämpfe mehr aus. Aus dem Rohprodukt (ca. 34 Grm. aus 30 Grm. Asparagin) kann eine in Wasser schwerlösliche und eine in Wasser unlösliche Sustanz abgeschieden werden; letztere bildet sich hauptsächlich bei langsam steigender Temperatur und möglichst lang andauerndem Erhitzen (bis zu 6 Tagen). Die in Wasser schwerlösliche Substanz hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_4O_9$; ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der 17,8 Proc. Silber, also etwa 1 At. Silber auf 16 At. Kohlenstoff enthält. Die in Wasser unlösliche Substanz hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 12H_2O$ wird bei 100

bis 120° wasserfrei. Beide Substanzen lösen sich leicht in Ammoniak; die Lösung giebt mit Barytwasser einen schwerlöslichen Niederschlag, dessen Analyse zu keiner einfachen Formel führt. Bei anhaltendem Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Barytwasser entsteht Asparaginsäure. — Verf. betrachtet beide Substanzen als Anhydride der Asparaginsäure, entstanden nach den Gleichungen:

$$4C_4H_7NO_4 - 7H_2O = C_{16}H_{14}N_4O_9$$
$$8C_4H_7NO_4 - 15H_2O = C_{32}H_{26}N_8O_{17}.$$

Ammoniakalische Lösungen der in Wasser unlöslichen Substanz, sowie der durch Barytwasser regenirten Asparaginsäure sind optisch unwirksam. Das Kupfersalz dieser Asparaginsäure zersetzt sich schon bei etwa 130°, während Dessaignes angiebt, asparaginsaures Kupfer ertrage eine Temperatur von 160° ohne Zersetzung. Das Zink- und Cadmiumsalz konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Ueber eine neue Bildungsweise der Paraoxybenzoesäure.

Von Ira Remsen.

Barth hat gezeigt (Ann. Chem. Pharm. 148, 30), dass sich beim Schmelzen des sulfobenzoesauren Kaliums mit Kalihydrat Oxybenzoesäure bildet. Nach ihm hat Heintz (ebend. 153, 326) diese Reaction zur Darstellung der Oxybenzoesäure in grösserer Menge benutzt. Diesen Chemikern scheint aber die Thatsache entgangen zu sein, dass sich bei dieser Operation immer Paraoxybenzoesäure gleichzeitig mit der Oxybenzoesäure bildet und zwar unter Umständen in sehr beträchtlicher Menge.

Den Vorschriften folgend habe ich *reine* Oxybenzoesäure nach dieser Methode darstellen wollen, war aber, beim Umkrystallisiren des rohen Produkts, erstaunt zu finden, dass beim Erkalten der Lösung ganz gut ausgebildete, etwas gefärbte Krystalle sich zeigten, die im Allgemeinen das Aussehen der Paraoxybenzoesäure hatten. Noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wurden diese Krystalle wasserhell. Sie waren schärfer ausgebildet als vorher, und die Krystallform, so weit ohne Messungen beurtheilt werden konnte, war identisch mit der der Paraoxybenzoesäure. Bei 100° getrocknet wurden sie weiss und undurchsichtig durch Wasserverlust. Der Schmelzpunct lag genau bei 210°, der Erstarrungspunct bei 165°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt trat bald Zersetzung ein. Die vollkommene Uebereinstimmung dieser Eigenschaften mit denen der Paraoxybenzoesäure macht es unzweifelhaft, dass die gebildete Substanz mit dieser Säure identisch ist. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation gab beim weiteren Eindampfen ein Gemisch von Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure,

die obwohl zusammen auskrystallisirt sehr deutlich von einander zu unterschieden waren. Letztere bildete wie gewöhnlich sehr gut ausgebildete Krystalle und auf diese hatte sich die Oxybenzoesäure in den ihr eigenthümlichen warzenförmigen krystallinischen Massen festgesetzt. Es hatten sich ungefähr gleiche Mengen der beiden Säuren in diesem Falle gebildet.

Es muss erwähnt werden, dass die Sulfobenzoesäure, die zu diesem Versuche diente, mittelst eines etwas abgeänderten Verfahrens dargestellt worden war. Die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid wurden in einen Kolben geleitet, in dem sich krystallisirte Benzoesäure befand. Da aber nach einiger Zeit die Benzoesäure in grösseren Klumpen fest zusammengebacken sich der weiteren Einwirkung des Anhydrids entzog, wurde die Masse mit etwas rauchender Schwefelsäure übergossen und sehr kurze Zeit damit erwärmt. Beim nachherigen Verdünnen mit Wasser schied sich keine Benzoesäure aus.

Es schien mir möglich zu sein, dass die Art der Darstellung auf die Natur des Produkts von Einfluss sein könnte. Ich habe deshalb die Sulfobenzoesäure nach der Methode dargestellt, die von Barth in seiner Arbeit beschrieben wird, nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf geschmolzene und zerriebene Benzoesäure, und mit dem Kaliumsalze dieser Säure denselben Versuch angestellt. Es zeigte sich im Resultate der Unterschied, dass weniger Paraoxybenzoesäure in dem Product enthalten war als in dem vorigen Falle, allein immerhin noch eine nicht unbedeutende Menge.

Schliesslich habe ich Sulfobenzoesäure, die durch einfaches Erhitzen von Benzoesäure mit einer schwach rauchenden Schwefelsäure bereitet war, demselben Process unterworfen, und gefunden, dass auch in diesem Fall ein Gemisch entsteht, wie nach den anderen Versuchen zu erwarten war.

Durch fractionirte Krystallisation lassen sich die zwei Säuren nicht von einander trennen. Die erste Krystallisation des rohen Products, wenn die wässrige Lösung nicht zu verdünnt war, enthielt bei den zwei letzten Versuchen, die Hauptmasse der Oxybenzoesäure wahrscheinlich gemengt mit etwas Paraoxybenzoesäure. Beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisirten dann ungefähr gleiche Theile beider Säuren heraus. Die Krystalle der Paraoxybenzoesäure konnten nur zum Theil durch Auslesen von denen der Oxybenzoesäure getrennt werden.

Eine unvollständige Trennung lässt sich durch Darstellung des basischen Bariumsalzes der Paraoxybenzoesäure bewirken. Dieses Salz ist, wie Barth gezeigt hat, (diese Zeitschr. N. F. 2, 646) schwer löslich in Wasser und fällt heraus, wenn zu einer Lösung des neutralen Salzes Barytwasser gesetzt wird, während auf diese Weise kein basisches Salz der Oxybenzoesäure entsteht. So bekommt man einen Theil der Paraoxybenzoesäure in reinem Zustande. Es bleibt aber immer eine genügende Quantität des Salzes in Lö-

sung, um die Oxybenzoesäure für entscheidende Versuche unbrauchbar zu machen.

Ein Versuch, die verschiedenen Eigenschaften der Cadmiumsalze zum Zwecke der Trennung zu benutzen, führte zu keinem günstigen Resultate.

Es folgt hieraus, dass man die *rohe* Sulfobenzoesäure zur Darstellung von *reiner* Oxybenzoesäure nicht benutzen darf. Es wird nothwendig sein, sie durch die Darstellung des sauren Bariumsalzes in reinem Zustande (als das einfachste Mittel) von Beimengungen zu befreien.

Ich bin damit beschäftigt die Sulfosäure, aus welcher die Paraoxybenzoesäure aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht, zu isoliren und charakterisiren, und die günstigsten Bedingungen für ihre Bildung festzustellen. Auch einige früher beobachtete ungewöhnliche Erscheinungen, die möglicherweise ihren Grund darin haben können, dass die besprochene Thatsache bis jetzt übersehen worden ist, werde ich näher studiren.

Tübingen, Laborat. von Prof. Fittig.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoff (aus Natriumamalgam) auf das Bittermandelöl.

Von Hugo Ammann.

(Mitgetheilt von Rud. Fittig.)

Da die Angaben über das Product, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Bittermandelöl bei Gegenwart von Wasser entsteht, ziemlich erheblich von einander abweichen, hat auf meine Veranlassung Herr H. Ammann diese Reaction eingehender studirt. Diese Arbeit musste, ohne abgeschlossen zu sein, bei Ausbruch des Krieges unterbrochen werden und Herr Ammann ist leider nicht mehr im Stande, sie zu beendigen, da ihn bei den Gefechten um Orleans eine tödtliche Kugel getroffen hat. Die wichtigeren Resultate, zu welchen er gelangt ist, theile ich nach kurzen Notizen, welche er mir vor seiner Abreise in Tübingen hinterlassen hat, im Folgenden mit.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf das Bittermandelöl in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung entstehen neben Benzylalkohol immer gleichzeitig zwei isomerische Verbindungen, von denen die eine identisch mit dem Hydrobenzoïn von Zinin ist, und die andere mit dem Namen Isohydrobenzoïn bezeichnet werden soll. Wird das Bittermandelöl nur mit Wasser und Natriumamalgam in der Wärme behandelt, so entsteht vorzugsweise Isohydrobenzoïn. Wenn man dagegen auf eine kalte wässrig-alkoholische Lösung Natrium-

amalgam einwirken lässt (auf 15 Grm. Bittermandelöl 180 Grm. 3proc. Amalgam), so bildet sich neben diesem eine ansehnliche Menge von Hydrobenzoïn, um so mehr, je concentrirter der angewandte Alkohol ist. Die Trennung der beiden Verbindungen ist äusserst schwierig, wenn sie in gleichen oder annähernd gleichen Mengen vorhanden sind. Sie gelingt nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das Isohydrobenzoïn etwas leichter löslich ist.

Das so gewonnene *Hydrobenzoïn* krystallisirt aus Wasser und Alkohol in wasserfreien seideglänzenden Blättchen, die in ca. 80 Th. siedenden Wassers und in 400 Th. Wasser von 15°, in Alkohol leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt lag genau bei 132°,5.

Das *Isohydrobenzoïn* krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Nadeln, die Krystallwasser enthalten, an der Luft aber so rasch verwittern, dass die Bestimmungen des Wassergehaltes keine übereinstimmenden Resultate ergaben. Aus Alkohol krystallisirt es in gut ausgebildeten, compacten, hexagonalen Krystallen. Es löst sich in 80 Th. siedenden Wassers, in 526 Th. von 15°. In Alkohol ist es leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119°,5. Durch 8tägige Behandlung seiner alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wurde es durchaus nicht verändert. Es scheint demnach nicht in Benzylalkohol übergehen zu können.

Die Analysen beider Verbindungen stimmen genau für die Formel $C_{14}H_{14}O_2$.

Einwirkung von Chloracetyl. Beide Verbindungen wurden mit überschüssigem Chloracetyl übergossen, in welchem sie sich nach kurzer Zeit unter Entwicklung von Salzsäure lösten. Diese Lösung wurde 24 Stunden lang sich selbst überlassen und dann das überschüssige Chloracetyl bei einer Temperatur von 30° in einem Luftstrom abgeraucht. Das Hydrobenzoïn hinterliess hierbei prachtvolle nadelförmige Krystalle, welche sowohl direct analysirt, als auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}(OC_2H_3O)_2$ besassen.[1]) — Das Isohydrobenzoïn verhielt sich dem Anschein nach ganz anders. Nach dem Verdunsten des Chloracetyls blieb ein zähes Oel, in welchem sich erst nach längerem Ueberleiten von Luft warzenförmige Krystalle bildeten. Auch im Vacuum blieb die ganze Masse klebrig und erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden compacte oder blättrige Krystalle erhalten, welche bei 117 bis 118° schmolzen, sehr schwer wieder in den krystallisirten Zustand übergingen und deshalb bei abermaligem Erhitzen in der Regel einen niedrigeren Schmelzpunct zeigten. Zwei Analysen gaben Zahlen, die hinreichend genau für die obige Formel stimmten. Der Körper ist demnach isomerisch mit dem Essigäther aus Hydrobenzoïn. Er scheint

1) Die Angabe des Schmelzpunctes fehlt in der mir vorliegenden Notiz. So viel ich mich erinnere, lag derselbe bei 127°.



identisch mit dem von Limpricht und Schwanert aus Stilbenbromid erhaltenen Essigäther (Schmelzpunct 105—120⁰) zu sein.

Einwirkung von Salpetersäure. Das Hydrobenzoïn wird, wie bereits Zinin fand, leicht von Salpetersäure in Benzoïn verwandelt. Es löst sich in kalt gehaltener rauchender Salpetersäure leicht auf. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, der aus Wasser in dünnen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, die genau bei 133—134⁰ [1]) schmolzen und die Zusammensetzung des Benzoïns besassen. Das Isohydrobenzoïn löst sich bei gleicher Behandlung ebenfalls leicht in der Salpetersäure auf, aber nach kurzer Zeit sammelt sich auf der Oberfläche der Säure eine nicht erstarrende Oelschicht an und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich eine halbflüssige, zähe gelbe Masse ab, aus welcher auf keine Weise eine gut charakterisirte und zur Analyse geeignete Verbindung abgeschieden werden konnte. Eine Spur von Benzoïn, welche einmal daraus erhalten wurde, stammte offenbar von einer kleinen Verunreinigung des angewandten Isohydrobenzoïns mit Hydrobenzoïn her.

Einwirkung von Phosphorchlorid. Bringt man 1 Mol. Hydro- oder Isohydrobenzoïn mit 2¼ Mol. Phosphorchlorid zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ganz gelindem Erwärmen eine zirmlich heftige Reaction statt. Beim Isohydrobenzoïn scheint dieselbe leichter einzutreten und heftiger zu sein, denn es findet zuweilen eine geringe Schwärzung statt, was bei Anwendung von Hydrobenzoin niemals beobachtet wurde. In beiden Fällen blieben nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids krystallinische Massen zurück, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol oder besser aus Toluol umkrystallisirt wurden. Bei den beiden auf diese Weise erhaltenen Verbindungen konnte selbst durch sehr sorgfältige Vergleichung keinerlei Verschiedenheit wahrgenommen werden. Beide waren in Alkohol, selbst in siedendem, äusserst schwierig löslich, krystallisirten aus Toluol in farblosen, bei 184⁰ schmelzenden Nadeln und hatten die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}Cl_2$.

Tübingen, im März 1871.

Ueber die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde. Von W. Wernicke. — Bekanntlich wird der Sauerstoff bei der Elektrolyse von Auflösungen mancher Metallsalze an dem positiven Pole nicht frei, sondern zu Bildung von Superoxyden benutzt. Namentlich von Silber, Blei, Mangan, Nickel, Kobalt und Palladium hat man auf diesem Wege Superoxyde erzeugt. Nur von Silber ist die Verbindung analysirt, Verf. stellte sich die Aufgabe, auch die Zusammensetzung des Superoxydes, dass sich aus Blei, Mangan, Nickel und Kobaltsalzen bildet, zu bestimmen. Der galvanische Strom wurde durch zwei Danielle'sche Elemente erzeugt, den positiven Pol bildete eine Platinplatte; den negativen Pol aber zwei Platin-

---

1) Aus blausäurehaltigem Bittermandelöl dargestelltes Benzoïn schmolz genau bei derselben Temperatur.



bleche, welche auf je einer Seite des positiven Poles aufgestellt waren. Die Lösung befand sich in einem parallelopipedischen Glasgefässe.

Aus einer alkalischen Lösung von *weinsaurem Bleioxyd-Natron* entstand so ein glänzend blauschwarzer Körper, der über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $PbO_2.H_2O$ besitzt. Spec. Gew. 6,267. Der Ueberzug, der sich auf der positiven Platinplatte in 36 Stunden aus einer Lösung von 1 Th. *salpetersaurem Blei* auf 8 Th. Wasser absetzt, war Wasserfrei, hatte das spec. Gew. 9,045 und die Zusammensetzung PbO_2. Lässt man den galvanischen Strom nicht so lange wirken oder wendet man verdünntere Lösungen an, so bekommt man wasserhaltige Präparate aber ohne constanten Wassergehalt. Verf. glaubt, dass hier die am positiven Pol frei werdende Säure dem Superoxyde das Wasser entzieht. In der That, als er wasserfreies Bleioxyd, gewonnen durch schwaches Glühen von Bleinitrat, als positiven Pol an einem Platindraht in Wasser hängt, das durch eine kleine Menge Aetznatron leitend gemacht war, ging das Bleioxyd über in die Verbindung $PbO_2.H_2O$, das Bleioxyd hatte aber die Elemente des Wasserstoffperoxydes aufgenommen. — Wendet man stärkere Ströme an, so wird das Product weniger reich an Sauerstoff, bei Benutzung von 6 Bunsen'schen Elementen war reines Bleioxydhydrat am positiven Pol abgeschieden unter lebhafter Sauerstoffentwicklung.

Noch schwächer aber bei der Electrolyse der Bleisalze muss der Strom sein bei der Zersetzung von *Manganlösungen*. Die auch hier am positiven Pol sich ansammelnde Säure wirkt sehr energisch auf das Superoxyd, es bilden sich basische Oxydsalze. Man darf wegen dieser sekundären Wirkungen die Schicht auf dem Platinbleche nicht zu stark werden lassen. Aus den Lösungen von essigsaurem Manganoxyd und aus dem entsprechenden salpetersauren Salz erhält Wernicke ein Peroxyd von der Formel $MnO_2.H_2O$ spec. Gew. 2,564. — Um *Wismuthperoxyd* zu bilden, benutzte Verf. eine Lösung von basisch salpetersauren Wismuth in weinsaurem Natron, aus der durch Natronlauge ein Theil der Wismuth wieder gefällt wurde. Die aus dieser Lösung durch zwei Daniell'sche Elemente abgeschiedene schwarze Substanz ist $BiO_2.P_2O$. spec. Gew. 5,571. Stärkere galvanische Ströme liefern sauerstoffärmere Producte. — Zur Zersetzung von *Kobaltsalzen* diente dem Verf. eine Auflösung von Weinstein und Kobaltoxydhydsalz in Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist. Der durch Electrolyse erhaltene Körper besass die Zusammensetzung $CO_2O_3,2H_2O$ und das spec. Gew. 2,483. — Zur Herstellung von *Nickelperoxyd* diente eine der Kobaltlösung entsprechende Nickellösung. Der Nickelperoxyd ist $Ni_2O_3.2H_2O$. spec Gew. 2,744.

Bei der Bildung dieser Körper treten auf der positiven Platinplatte immer zuerst die Newton'schen Interferenzfarben in grosser Pracht auf. Namentlich die Kobaltsalze zeigen bei der electrolytischen Zersetzung dieser Farben mit hohem Glanze. Wenn die Schicht dicke wird, verschwinden die Farben allmälig, durch braunroth geht die Farbe der Abscheidung gewöhnlich in schwarz über. (Pogg. Ann. 141, 109.)

Ueber die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen. Von O. Popp. — *Synanthrose* nennt Verf. eine Zuckerart, welche in allen knollentragenden Compositen stets das Inulin begleitet; sie kommt darin in allen Stadien der Entwicklung vor, um so reichlicher aber, je mehr die Knollen in der Reife vorgeschritten sind. Zur Darstellung verwendet Verf. Knollen von Dahlia variabilis, welche die Synanthrose am reichsten und gleichzeitig am reinsten enthalten; doch sind die Knollen von Helianthus tuberosus ebenfalls sehr brauchbar. Der Saft der frisch gesammelten, zerriebenen und ausgepressten Knollen wird mit Bleiessig versetzt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung mit etwas Magnesiumcarbonat neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbad bis zur Extractconsistenz eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt mit kleinen

Mengen Alkohol behandelt, bis die Lösung im Polarisationsapparat keine Ablenkung mehr zeigt, diese alkoholische Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand bei gelinder Wärme mit möglichst geringen Mengen von nicht absolutem Alkohol fractionirt behandelt, so dass immer eine möglichst gesättigte Lösung resultirt, das dabei ungelöst bleibende Inulin entfernt, die alkoholische Lösung mit Thierkohle entfärbt und in dünnem Strahl in mit Aether versetzten absoluten Alkohol gegossen. Die als weisse, amorphe, voluminöse Masse abgeschiedene Synanthrose ist schnell abzufiltriren, mit ätherhaltigem Alkohol zu waschen und im Vacuum zu trocknen. — Die *Synanthrose* $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist isomer mit dem Rohrzucker; sie ist eine lockere, amorphe Masse, zerfliesslich an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Sie ist optisch inaktiv, reducirt alkalische Kupferlösung nicht, oder doch erst, nachdem sie durch sehr langes Kochen verändert ist. Durch Behandlung mit verdünnten Säuren wird sie in Dextrose und Levulose übergeführt; die specifische Drehkraft der so invertirten Synanthrose ergiebt sich als: $(\alpha) = -54{,}09°$; dieselbe wird durch Temperaturdifferenzen nicht merklich beeinflusst. Sie schmeckt ganz fade, durchaus nicht süss, der daraus entstehende Invertzucker dagegen rein süss. Sie ist nicht direkt gährungsfähig; Hefe bewirkt insofern Gährung, als sie zuerst Spaltung in Dextrose und Levulose veranlasst. Bei 140 bis 145° bräunt sie sich stark unter Gasentwickelung und zerfällt unter gleichzeitiger Bildung von etwas Caramel im Glucose und Levulosan; letzteres scheint optisch unwirksam zu sein. Aetzkali bräunt sie in der Kälte nicht, concentrirte Schwefelsäure schwärzt sie in der Kälte weniger stark als den Rohrzucker. Silbernitrat giebt in der Kälte einen flockig-weissen Niederschlag; beim Erhitzen, theilweise auch schon beim Trocknen desselben tritt Reduktion ein. Kupfersalze und Quecksilberchlorid geben keine, Quecksilberoxydnitrat eine voluminöse, weisse Fällung, die sich beim Erwärmen käsig zusammenballt, ohne reducirt zu werden; Quecksilberoxydulnitrat, sowie das *Millon'sche Reagens* werden dagegen schon in der Kälte sofort zu Quecksilber reducirt. Neutrales und basisches Bleiacetat geben keinen, Kalk- und Barytwasser nur auf Zusatz von Alkohol einen Niederschlag. Die Synanthrose verbindet sich nicht mit Kochsalz und anderen Neutralsalzen, wird durch Chlor und Hypochlorite gebräunt und zersetzt, liefert bei der trocknen Destillation Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas, Essigsäure und Aceton. — Sie bildet ein *Hydrat* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, aus welchem das sehr hartnäckig festgehaltene Wasser durch blosses Trocknen im Luftbad nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann; eine ähnliche Verbindung scheint sie mit Alkohol zu bilden. — Eine *Baryumverbindung* $C_{12}H_{18}O_{11}Ba$ entsteht durch Fällung einer alkoholischen Synanthroselösung mit Barytwasser als amorpher voluminöser Niederschlag, der sich an der Luft leicht unter Bildung von Carbonat zersetzt, sich schwer in Wasser, nicht in Alkohol, leicht dagegen in verdünnten Säuren löst. — Mit alkoholischem Bleiessig giebt die alkoholische Synanthroselösung einen gelatinösen Niederschlag der *Bleiverbindung* $C_{12}H_{18}O_{11}Pb$, der beim Trocknen zu einer glasartigen, opaken Masse von muscheligem Bruch wird, vollkommen trocken viel beständiger als die Baryumverbindung ist und sich leicht in Essigsäure wie in überschüssigem Bleiessig löst. — Synanthrose verhindert die Fällung von Kupferoxyd-, Eisenoxyd- und Chromoxydlösungen durch Alkalien. Frisch in der Kälte gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in einer etwas erwärmten, nicht zu verdünnten Synanthroselösung; beim Eindampfen der Lösung findet Reduktion zu Oxydoxydul unter Bildung von Glucose statt. — Bei Behandlung mit Chromsäure oder Bleihyperoxyd entsteht Ameisensäure. — Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Zuckersäure und Oxalsäure. Weinsäure konnte Verf. nicht evident nachweisen. — Durch Behandlung mit einem Gemisch von 1 Thl. conc. Salpetersäure und 2 bis 2½ Thl. Vitriolöl unter Vermeidung jeder Erwärmung scheidet sich eine harzartige Nitroverbindung aus, die nach vorsichtigem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Schwefelsäure eine weisse, spröde Masse bildet, löslich in Alkohol,

weniger löslich in Wasser als die reine Synanthrose, explosiv und beim Erhitzen verbrennend. — Durch Einwirkung von Essigsäure, Buttersäure und Weinsäure bei 100° entstehen Glucoseverbindungen. Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entsteht Glucinsäure; bei noch weiter fortgesetzter Einwirkung bräunt sich die Lösung; bei grösserer Concentration scheiden sich allmälig huminartige Verbindungen aus.

(Ann. Ch. Pharm. 156, 181.)

Harnstoff als normaler und constanter Bestandtheil der Galle. Von O. Popp. — Verf. hat gefunden, dass Harnstoff ein normaler Bestandtheil der Galle ist. Zum Nachweis wird die frische, mit den gleichen Volumen Wasser verdünnte Galle mit überschüssigem, mit Bleioxyd vollständig gesättigtem Bleiessig versetzt, das Filtrat vom entstehenden Niederschlag durch Schwefelwasserstoff entbleit, und das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein Gemisch von Natriumacetat und Harnstoff, aus welchem letzteren durch fractionirtes Behandeln mit absolutem Alkohol abgeschieden werden kann. — Schweinegalle scheint relativ mehr Harnstoff zu enthalten als Ochsengalle. (Ann. Ch. Pharm. 156, 88.)

Ueber das Inuloïd, eine lösliche Modification des Inulins. Von O. Popp. — Wird der ausgepresste Saft der Knollen von Helianthus tuberosus oder der Dahlien vor ihrer Reife, d. h. in einem Entwickelungsstadium, in welchem die Ablagerung des Inulins in den Zellen erst beginnt, mit Bleiessig versetzt, so scheidet das Anfangs klare und farblose Filtrat nach einiger Zeit, je nach Concentration des Saftes nach 6 bis 12 Stunden, einen voluminösen, scheinbar krystallinischen Niederschlag aus, von welchem eine weitere Menge beim Erkalten der gelind eingedampften Flüssigkeit gewonnen wird. Mit Wasser, dann mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, stellt derselbe eine amorphe, der Stärke sehr ähnliche Masse dar. Der Körper hat dieselbe Zusammensetzung und im wesentlichen die Eigenschaften des Inulins, unterscheidet sich aber doch von demselben in einigen Puncten, namentlich durch ein geringeres specif. Gewicht und durch seine Löslichkeitsverhältnisse; Verf. nennt ihn daher *Inuloïd.* — Am raschesten stellt man das Inuloïd dar, indem man den Saft der vor der Reife gesammelten Knollen so lange mit Bleiessig versetzt, als dieser noch einen Niederschlag bewirkt, das Filtrat von Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, das Filtrat vom Schwefelblei auf dem Wasserbad zur dünnen Extractconsistenz bringt und den Rückstand mit Weingeist erschöpft; das von letzterem ungelöste ist Inuloïd, welches mit etwas Wasser, dann mit alkoholhaltigem Wasser zu waschen ist. — Das Inuloïd entspricht im Wasserbad oder über Schwefelsäure getrocknet der Formel $C_6H_{10}O_5 + H_2O$, verliert bei 105° das Hydratwasser, bleibt bei 120° unverändert, beginnt zwischen 130 und 135° zu schmelzen, wodurch es in einen leicht löslichen Zustand übergeht, und bräunt und zersetzt sich beim Erhitzen über 135°. Es hat dieselbe spec. Drehkraft wie das Inulin; mit Säuren invertirt zeigt es die spec. Drehkraft: $(\alpha) = -79°$. Bei 18 bis 20° lösen 100 Theile Wasser 1,895 Thl. Inuloïd, dagegen nur 0,985 Thl. gewöhnliches Inulin. Auch im Schweizer'schen Reagens, in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, in Chlorzink und in Aetzalkalien löst sich das Inuloïd weit leichter als das gewöhnliche Inulin. Aus seiner Lösung in dem Schweizer'schen Reagens scheidet es sich weder beim Stehen noch beim Kochen ab. Aus der Lösung in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd scheidet es sich beim Stehen an der Luft wieder aus; beim Kochen dieser Lösung fällt eine grünblaue, annähernd der Formel $C_6H_{10}O_5.CuO$ entsprechende Verbindung nieder, die durch fortgesetztes Kochen mit Wasser in Kupferoxyd und Inuloïd zerfällt. — Das Iuloïd reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht; geht beim längeren Kochen mit Wasser ohne Kleisterbildung in eine in Wasser leicht lösliche gummöse Masse über; verwandelt sich bei fortgesetztem Kochen mit Wasser,

leichter noch bei Zusatz von Säuren und Erhitzen auf 110—120° in Levulose; liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, bei vorsichtigem Eintragen in concentr. Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Erwärmung Inuloïdschwefelsäure, die bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser wieder in ihre Componenten zerfällt; reducirt aus erwärmter ammoniakalischer Kupfer- oder Silberlösung Metall; färbt sich nicht mit Jod- und Bromwasser; fällt weder Bleizucker- noch Bleiessiglösung. Barytwasser fällt wässerige Inuloïdlösung nicht; werden aber beide mit so viel Alkohol versetzt, dass dieser für sich keine Fällung mehr erzeugt, und darauf die beiden alkoholischen Lösungen vermischt, so entsteht ein Niederschlag, der, mässig mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, der Formel $C_6H_{10}O_5,BaO$ entspricht. — Verf. vermuthet, im Pflanzensaft sei das Inuloïd in Verbindung mit Synanthrose enthalten und in Folge dieser Verbindung gelöst. Beim Behandeln mit Bleiessig findet allmälig Bildung von Bleisynanthrose und dadurch Ausscheidung des Inuloids statt. Auch wenn man den Saft bei 10 bis 12° in Gährung übergehen lässt, scheidet sich das Inuloid aus, indem sein Lösungsmittel, die Synanthrose, bei der Gährung zerstört wird. (Ann. Ch. Pharm. 156, 190.)

Ueber einen neuen Bestandtheil des weissen Senfsamens. Von H. Will. — Nach dem Verf. ist im weissen Senf ein durch Alkohol ausziehbares Glucosid, Sinalbin, enthalten, welches analog dem myronsauren Kali im schwarzen Senf in Berührung mit wässrigem Senfauszug sich zersetzt.

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}} = \underset{\text{Sulfocyanakrinyl}}{C_8H_7NSO} + \underset{\text{Saur. schwefels. Sinapirin}}{C_{16}H_{19}NSO_9} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

Zugleich bildet sich ein Eiweisskörper. Aether zieht das Sulfocyanakrinyl nur aus, es ist ein sehr scharfes, in Wasser unlösliches Oel, welches dem Senföl entspricht, jedoch nicht flüchtig ist. Mit Alkali erwärmt und dann mit Säure versetzt, erzeugt es mit Fl_2Cl_3 eine rothe Färbung. In der mit Aether geschüttelten Lösung bleibt schwefelsaures Sinapirin. Sinalbin liefert mit $AgNO_3$ einen weissen Niederschlag aus dem mit H_2S unter Abscheidung von Ag_2S Cyanakrinyl C_8H_7NO entsteht, dies schmilzt bei 69°, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Kali gekocht, liefert es Ammoniak und das Kalisalz einer Säure $C_8H_8O_3$, welche bei 136° schmilzt und mit den bekannten Säuren von dieser Zusammensetznng nicht identisch zu sein scheint. Welche der bisher im Senf angenommenen Stoffe mit diesen neuen Verbindungen identisch sind oder mit ihnen im Zusammenhang stehen, ist vom Verf. nicht näher erläutert worden. (Akad. zu Wien. 61, 178.)

Ueber einige Reactionen des Wasserglases. Von F. A. Flückiger. — Vogel hat unlängst (diese Zeitschr. N. F. 6, 125) hervorgehoben, dass bei der Mischung concentrirter Lösungen von Kaliumsilicat und Kaliumborat, welche überschüssiges Aetzkali enthalten, Kieselsäure abgeschieden wird.

Mehrfache Versuche berechtigen den Verf. zu dem ganz allgemeinen Satze, dass *die in Wasser am reichlichsten löslichen Salze des Kaliums, Natriums, Lithiums und Ammoniums überhaupt das Vermögen besitzen, aus concentrirter Wasserglaslösung Kieselsäure abzuscheiden.* Diese Eigenschaft besitzen z. B. die folgenden Salze in kalt gesättigter wässeriger Lösung: von den *Ammoniumsalzen:* das Chlorür, Bromür, Sulfür, Phosphat, Molybdat, Nitrat, Acetat. Aus der Zahl der *Natriumsalze:* das Chlorür, Nitrat, Nitrit, Arseniat. Ferner unter den *Kaliumverbindungen:* das Jodür, Sulfür, Rhodanür, Tartrat, Acetat. Von *Lithiumsalzen* endlich hat Verf. geprüft: das Nitrat, Sulfat und Acetat. Dieses Verzeichniss würde noch sehr stark vermehrt werden können: genügt aber völlig, um festzustellen, dass das Wasserglas in concentrirter Auflösung neben so leicht löslichen Salzen nicht bestehen kann. Während die meisten dieser Salze bei geringer Verdünnung rasch die Fähigkeit verlieren, Kieselsäure zu verdrängen, behalten

mehrere Ammoniumsalze dieselbe besonders lange. Mischt man z. B. eine Auflösung des Natronwasserglases von 1,392 spec. Gewichte mit 29 Theilen Wasser und setzt einige Tropfen Salmiaklösung (1 in 8 Wasser) zu, so erfolgt bei gelindem Erwärmen eine Abscheidung von Kieselsäure, obwohl hier kaum noch 2 Proc. Silicat in Lösung vorhanden sind. Bei einem Gehalte von 1/2 Proc. Silicat bewirkt Chlorammonium nach einiger Zeit kaum noch eine schwache Trübung, während sowohl Rhodankalium, als auch Ammoniumnitratlösung sogleich Kieselsäure ausfällen. Weit weniger empfindlich sind die Chlorhydrate des Methylamins und Aethylamins. — Kalt gesättigte Auflösungen von Bromkalium oder Chlorkalium zersetzen bei Mitteltemperatur die erwähnte Wasserglaslösung nicht, wohl aber in der Wärme. Natriumsulfat wirkt auch in der Wärme nicht, wenn kaltes Wasser mit dem krystallisirten Salze (Glaubersalze) gesättigt wurde; löst man aber Glaubersalz in so wenig heissem Wasser, dass 1 Theil wasserfreies Sulfat auf 2 Theile Wasser kommt, so wird nunmehr die auf gleiche Temperatur gebrachte Silicatlösung durch das Natriumsulfat gefällt. — Kalium-Natriumtartrat, Kaliumnitrat, gelbes und rothes Blutlaugensalz sind schon zu spärlich löslich, um das Wasserglas zersetzen zu können, wenigstens bei Anwendung von Natriumsilicat von angegebener Concentration. — Merkwürdig ist das Verhalten des Natriumnitrates zu der vom Verf. geprüften Wasserglaslösung. Bei dem specif. Gewichte von 1,392 hinterliess dieselbe nach dem Abdampfen und Glühen 62,8 Proc. Rückstand, welcher ausser Silicat auch geringe Mengen von Chlornatrium und Natriumsulfat enthielt. Von überschüssigem Alkali enthält diese Lösung so wenig, dass der erste Tropfen Weingeist oder irgend eine Säurelösung schon eine Fällung giebt. Versetzt man nun dieses Wasserglas mit einer Auflösung von Natronsalpeter in 1 Theil Wasser, so wird sogleich Kieselsäure ausgeschieden. Wendet man aber Natriumnitrat in 2 Theilen Waser an und mischt gleiche Theile dieser Auflösung mit dem Wasserglase, so ensteht kein Niederschlag mehr. So wie man hingegen das Gemisch auf nur 54° C. erwärmt, scheidet sich die Kieselsäure gallertartig ab und das Gemenge erstarrt fast ganz. Wird der Versuch in einem Kölbchen vorgenommen und dasselbe alsdann plötzlich wieder auf gewöhnliche Temperatur gebracht oder gar auf 0° abgekühlt, so *löst sich die ausgeschiedene Gallerte eben so rasch wieder auf.* Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden und empfiehlt sich in *hohem Grade als Vorlesungsversuch.* Die Wiederauflösung der durch Natriumnitrat ausgeschiedenen Kieselsäure findet langsamer statt, wenn die Menge jenes Salzes vermehrt wird und gar nicht mehr, wenn man 2 Theile oder mehr der Natronsalpeterlösung zu 1 Theil Wasserglas mischt. Ebenso erleidet die Wiederauflösung der Kieselsäure, selbst bei gleichen Mengen der Salpeter- und der Wasserglaslösung, eine Verzögerung, wenn das Gemisch in geschlossenem Gefässe während einiger Tage bei 80° erhalten wird. Die Kieselsäure geht unter diesen Umständen mehr und mehr glasartig zusammen und wird endlich unlöslich.

Die Wirkung des Natriumnitrates erreicht übrigens bald ihre Grenzen. Nimmt man von dessen Lösung (immer 1 in 2 Wasser) nur 1 Theil auf 2 bis 3 Theile Wasserglaslösung, so erfolgt erst bei 100° eine spärliche Fällung, bei grösserer Verdünnung gar nicht mehr.

Kaustisches Ammoniak bewirkt bei einem spec. Gewichte von 0,921 in der Wasserglaslösung von 1,392 spec. Gewicht einen reichlichen Niederschlag von gallertartiger Kieselerde. Verschliesst man das Kölbchen und erwärmt, so löst sich dieselbe alsbald wieder auf. Allein auch hier kommt alles auf die Mischungsverhältnisse an. In 10 Theilen der Silicatlösung bewirkt 1 Theil Ammoniak keine Veränderung, erhöht man aber den Alkalizusatz auf 2 Theile, so fällt der grösste Theil der Kieselerde nieder. Wird das Gemisch in geschlossener Flasche auf 90° C. erwärmt, so tritt die Wiederauflösung bald ein; nach dem Erkalten bildet sich die Kieselgallerte wieder. Mischt man 6 bis 8 Theilen Wasserglas 1 Theil Ammoniak (beide Lösungen immer von der angegebenen Concentration) in geschlossener Flasche zu, so erhält man bei ungefähr 30° C. eine ganz klare Flüssigkeit,

welche sich bei Mitteltemperatur aber sehr bald in zwei Schichten von nahezu gleichem Volum trennt. Nach einigem Stehen, besonders in der Kälte, klären sich beide Schichten vollkommen. Die obere Schicht war schwach gelblich, von 1,064 spec. Gewicht und hinterliess beim Eindampfen nicht mehr als 9 bis 10 Proc. Glührückstand. Als derselbe mit verdünnter Salpetersäure wiederholt ausgezogen wurde, fanden sich Salzsäure und Schwefelsäure reichlich im Filtrat. Die untere Schicht war syrupdick, vollständig farblos und lieferte 38 bis 45 Proc. geglühten Rückstandes, worin merkwürdiger Weise *Chlorüre und Sulfate entweder nicht mehr vorhanden oder doch sehr verringert waren*. Während die leichte Flüssigkeit das Ammoniak beim Erwärmen sehr bald abgab, wurde das letztere von der schweren Flüssigkeit hartnäckig zurückgehalten. Lässt man die letztere eintrocknen, so bleibt das reinste farblose Glas zurück, welches mit Kalilauge gekocht Ammoniak entwickelt. — Auch das Propylamin besitzt die Fähigkeit, das Wasserglas zu zersetzen; dem Coniin und Nicotin geht diese Eigenschaft ab. — Ein Tropfen Brom, eine Blase Chlorgas scheiden sofort Kieselsäure aus der Wasserglaslösung aus. Jod vermag diese Zersetzung nicht herbeizuführen. Aber im höchsten Grade kommt diese Fähigkeit wieder dem *Kreosot* aus Buchenholz und dem *Phenol* (Carbolsäure) zu. Auch reines *Chloralhydrat*, welches Silberlösung und Lackmuspapier ganz unverändert lässt, ist im Stande, in concentrirter wässeriger Lösung das Natriumsilicat sofort zu zersetzen. Verdünnte *Hühnereiweisslösung* so gut wie *Leimlösung* schlagen ebenfalls Kieselsäure nieder; das Emulsin der Mandeln hingegen scheidet keine Kieselsäure ab. Es ist längst bekannt, dass *arabisches Gummi* gleichfalls die Zersetzung der Wasserglaslösung herbeiführt. Der Niederschlag enthält kein Gummi, sondern besteht nach dem Auswaschen wesentlich aus Kieselsäure. Seine Bildung aber ist bedingt durch den Salzgehalt des Gummis. Eine mit Salzsäure versetzte und dialysirte Gummilösung giebt nach genauer Neutralisation mit Ammoniak *in Wasserglas keine Fällung* mehr. Zucker, Dextrin, Glycerin, Harnstoff z. B. vermögen selbst in der Wärme und in concentrirter Lösung keine Kieselsäure abzuscheiden; salpetersaurer Harnstoff, den man zuvor schwach alkalisch macht, bewirkt keine Ausscheidung, auch nicht beim Erwärmen. Wässeriger Seifenlösung wird umgekehrt durch Wasserglas die Seife entzogen, so gut wie durch Kochsalz. Saponin aus *Quillaja Saponaria* ist ohne Wirkung auf Wasserglas. Dass Rohrzucker-Melasse die Wasserglaslösung zersetzt, dürfte wohl mit dem Gehalte der erstern an Salzen zusammenhängen. Lösungen von Convolvulin, Jalapin oder Colophonium in Kali mischen sich klar mit Wasserglas. (Buchner's Repert. 19, 257.)

Ueber Fluorescenz-Erscheinungen. Von F. Goppelsröder. — Werden gleiche Volumina von englischer Schwefelsäure und reinem Aethylalkohol erwärmt, so zeigt die Masse eine grüngelbe Fluorescenz, die auch an dem alkoholischen Auszuge der bis zur lebhaften Entwicklung von schwefliger Säure eingedampften kohligen Masse beobachtet wird. — Ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Methylalkohol und Schwefelsäure zeigt dieselbe Erscheinung, die obere nur Methylalkohol enthaltende Schicht ist farblos. Beim Erwärmen gleicher Volumina Schwefelsäure und Amylalkohol färbt sich erstere gelb-orange-carmoisinroth und zeigt grüngelbe Fluorescenz namentlich nach Verdünnung mit gewöhnlichem Alkohol.

(Z. anal Chem. 1870, 178.)

Vorläufige Mittheilungen. Von Eduard Linnemann. — 1. Verf. hat durch trockne Destillation von ameisensaurem Calcium Methylaldehyd, aus diesem Methylalkohol, Jodmethyl und benzoesaures Methyl erhalten. — 2. Isobutyljodür giebt beim Behandeln mit Chlorjod direct tertiäres Pseudobutylchlorür. — 3. Einfach-gebromtes normales Propylbromür ist identisch mit Propylenbromid. — 4. Propylenbromid Methylchloracetol und Monochlorpropylen setzen sich mit Wasser in Haloïdsäuren und Aceton um. — 5. Jod-

wasserstoff verwandelt Propylenbromid in Pseudopropyljodür, Methylchloracetol aber in Aceton. — 6. Propylenbromid wird von Wasserstoff in saurer und alkalischer Lösung in Propylen verwandelt, Methylchloracetol weder in dem einen noch in dem andern Fall verändert. — 7. Monobrompropylenbromid wird von Wasserstoff in saurer Lösung in Monobrompropylen verwandelt, das isomere Tribromallyl aber in Propylen; letzteres giebt mit Jodwasserstoff Pseudopropyljodür. — 8. Einfach-gebromtes Isobutylbromür ist identisch mit der Bromverbindung des Butylens aus Isobutylalkohol. — 9. Verf. hat Isobuttersäure in Isobutylaldehyd und Isobutylalkohol übergeführt. — Verf. stellt weitere Angaben über noch unbeendigte und unangefangene Versuche mit Propylenchlorid, Monochlorpropylen, einfach-gebromtem normalem Butylbromür und Butylenbromid aus normalem Butylalkohol in Aussicht. (Ann. Ch. Pharm. 157, 119.)

Ueber das Saliretin. Von K. Kraut. — Saliretin stellt Verf. in folgender Weise dar: Zerriebenes Saligenin wird mit 10 Thl. Salzsäure von 1,125 sp. G. unter Umschwenken bis zur Lösung und dann bis auf 80° erwärmt, die von ausgeschiedenem Saliretin breiartig gewordene Flüssigkeit in viel Wasser eingegossen, das gefällte und ausgewaschene Saliretin in mässig verdünntem Weingeist gelöst, und die von einem gallertartigen Körper abfiltrirte Lösung in viel Salzwasser gegossen, wodurch das Saliretin in käsigen Flocken fällt. Das Präparat ist ein gelbliches oder röthlich-gelbes Pulver, nimmt auch bei 200° nicht an Gewicht ab, sintert aber zusammen und bräunt sich bei dieser Temperatur. Es löst sich fast ganz in absolutem Alkohol; wird dagegen Saligenin bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit Salzsäure zersetzt, so lässt sich aus der Lösung in wässrigem Weingeist durch absoluten Alkohol ein Niederschlag fällen, der aber in Zusammensetzung und Eigenschaften nicht von dem Saliretin abweicht. Aus seinen eigenen und Piria's Analysen leitet Verf. für Saliretin die bereits von Moitessier (Jahresber. 1866, 677) angenommene Formel $C_{14}H_{14}O_3$ ab, und betrachtet danach das Saliretin als Saligenosaligenin $HO.C_6H_4 \cdot CH_2.O.C_6H_4.CH_2.OH$. Salzwasser fällt das Saligenin auch aus alkalischer Lösung, der mit Salzwasser gewaschene Niederschlag enthält nach Abzug des Kochsalzes nur einige Proc. Natron, jedenfalls viel weniger als einer nur halbgesättigten Natriumverbindung entsprechen. Uebermangansäure führt Saligenin weder in Salicylaldehyd, noch Salicylsäure, noch in sonst ein wohlcharakterisirtes Zersetzungsproduct über. Ein von Gerhardt (Ann. chim. phys. [3] 7, 215) mit Schwefelsäure bereitetes Saliretin hält Verf. für Trisaligenosaligenin $C_{28}H_{26}O_5$, von Beilstein und Seelheim (Ann. Ch. Pharm. 117, 83) durch Einwirkung von Acetanhydrid oder Jodäthyl auf Saligenin erhaltene harzige Producte für Heptasaligenosaligenin $C_{56}H_{50}O_9$. (Ann. Ch. Pharm. 156, 123.)

Bildung von Ozon bei raschen Verbrennungen.*) Von C. Than. — Die Beobachtung Schönbein's, dass bei der Verbrennung von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Substanzen salpetrigsaures Ammonium sich bildet, suchte Verf. in der Weise anschaulich zu machen, dass er von dem unteren Saume der Flamme eines Bunsen'schen Brenners Gas in eine schwach angesäuerte Lösung von Jodkaliumkleister sog. In der That trat hier bald Bläuung ein. Zugleich aber beobachtete Than an der Luft, die in das Gefäss gezogen war, in dem der Jodkaliumkleister sich befand, deutlich Ozongeruch. Als er sodann statt des Jodkaliumkleisters reines Wasser in das Absorptionsgefäss brachte, und durch dieses längere Zeit Luft von dem untern Theile der Flamme zog, so gab dasselbe nachher mit Jodkaliumkleister keine Bläuung, ein deutlicher Beweis, dass kein salpetrigsaures Ammonium vorhanden gewesen war, dieses wäre sonst vom Wasser absorbirt gewesen. Ozon also hatte die oben erwähnte Bläung bewirkt.

*) Vergl. die gleiche Beobachtung bei Loew. Diese Zeitschr. N. F. 6, 65 u. 269.

In der That gelang es nun Than an einer Wasserstoffflamme, an der Flamme des Bunsen'schen Brenners, an Kerzen u. Weingeistflammen Ozon zu beobachten. Man muss die Luft unmittelbar an dem Saume der Flamme rasch wegsaugen. Das Saugrohr muss etwa die Weite von 1 Mm. haben, muss an dem untern Theil der Flamme, an der kalte Luft Zutritt hat, saugen, und nie darf der Zug so stark sein, dass die Flamme selbst folgt, die brennbaren Gase zerstören sonst das Ozon vollständig. Das so aufgefangene Gas zeigte alle Reactionen des Ozons. — In dem obern Theile der Flamme ist die Temperatur zu hoch, dort wird das Ozon wieder zersetzt. Bläst man einen starken Luftstrom durch den obern Theil der Flamme, so nimmt derselbe ebenfalls Ozon auf. Verf. glaubt, dass auf diese Weise nicht unbeträchtliche Mengen von Ozon in die Luft kommen. Nur wasserstoffhaltige Substanzen liefern bei der Verbrennung Ozon, Kohlenstoff nicht. Aus der unmittelbaren Nähe von brennender Kohle ist kein Ozon fortzusaugen. — Than giebt folgende Erklärung seiner Beobachtungen. Ozon ist nach Clausius und Soret O_3. Wenn nun bei der Verbrennung von Wasserstoff Wasser gebildet wird, so ist ein Molocul Wasserstoff im Stande, die beiden Atome eines Moleculs Sauerstoff von einander zu trennen, das eine Atom bildet mit dem Wasserstoff Wasser, das andere Atom Sauerstoff aber kann mit einem Molecül Sauerstoff Ozon bilden. Also die Vorgänge bei der Verbrennung von Wasserstoff liessen sich in Zeichen so ausdrücken:

$$H_2 + O_2 = HO_2 + O \qquad O + O_2 = O_3$$

Da ein Atom Kohlenstoff im Stande ist ein ganzes Molecül Sauerstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäure zu binden, so ist es nicht auffallend, dass bei Verbrennung von Kohle keine Ozonbildung zu beobachten ist.

(J. pr. Chem. N. F. 1, 415.)

Ueber einige neue Bromderivate des Cumarins. Von W. H. Perkin. — Brom verbindet sich leicht mit Cumarin ohne Entwicklung bemerkbarer Mengen von Bromwasserstoff. Das Produkt hat je nach der Art, wie der Versuch ausgeführt wird, verschiedene Eigenschaften. Fügt man ungefähr 14 Th. gepulvertes Cumarin zu 16 Th. Brom, nachdem man vorher zu beiden Körpern Schwefelkohlenstoff gesetzt hat, so hinterlässt die entstehende Lösung beim freiwilligen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der durch Waschen mit etwas kaltem Alkohol und rasches Umkrystallisiren aus Alkohol bei gelinder Wärme gereinigt werden kann. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab die Formel eines *Cumarindibromids* $C_9H_6O_2Br_2$. Es schmilzt bei ungefähr 100° unter theilweiser Zersetzung und giebt bei stärkerem Erhitzen Bromdampf ab. Leicht löslich in Alkohol und daraus in durchsichtigen schiefen Prismen krystallisirend. Durch Kochen mit Alkohol wird es rasch zersetzt; dasselbe ist der Fall, wenn die alkoholische Lösung dem Licht ausgesetzt wird. Dabei wirkt das Brom augenscheinlich auf das Lösungsmittel und in der Lösung bleibt Cumarin. Es ist gleichfalls löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. — Erhitzt man bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein Gemenge von 2 Th. Brom und 1 Th. Cumarin in einer zugeschmolzenen Röhre wenige Stunden auf 140°, so verschwindet das meiste Brom aber nicht alles und die Lösung behält noch eine orangerothe Farbe. Beim Erkalten scheiden sich meistens 2 Arten von Krystallen ab und beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Bromwasserstoff. Der beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibende Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_9H_4Br_2O_2$ hatten und demnach *Dibromcumarin* waren. Dasselbe schmilzt bei 174° und destillirt fast ohne Zersetzung. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. — In der Mutterlauge vom Dibromcumarin ist noch *Monobromcumarin* $C_9H_5BrO_2$, welches durch Verdampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten werden kann. Es schmilzt bei

110°, ist leichter in Alkohol löslich als die Dibromverbindung und krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Beide Substitutionsprodukte lösen sich beim Erwärmen mit Kalilauge zu einer gelblichen Flüssigkeit und wenn man kurze Zeit kocht, erhält man krystallinische Producte.

(Chem. Soc. J. 8, 368.)

Notiz über einige neue Derivate des Cumarins. Von W. H. Perkin. — *Dibromcumarin* wird beim Kochen mit Kalilauge rasch gelöst und die Lösung gesteht nach kurzer Zeit zu einem Magma von Krystallen. Diese sind das Kaliumsalz einer neuen Säure. Daneben bildet sich eine grosse Menge von Bromkalium. Die Reaction kann durch die Gleichung

$$C_9H_4Br_2O_2 + 2KOH = C_9H_4KBrO_3 + KBr + H_2O$$

ausgedrückt werden. Die aus diesem Kaliumsalz erhaltene Säure $C_9H_5BrO_3$ ist krystallinisch und schmeckt sehr bitter. *Monobromcumarin* verhält sich beim Erhitzen mit Kalilauge ganz ähnlich, liefert gleichfalls neben Bromkalium ein krystallinisches Kaliumsalz. Die aus dem letzteren abgeschiedene Säure ist nicht analysirt worden. Der Verf. vermuthet, dass ihr die Formel $C_9H_6O_3$ zukomme.

Wenn man bei der Darstellung des Cumarins aus Natrium-Salicylwasserstoff und Essigsäure-Anhydrid die Natriumverbindung des Bromsalicylwasserstoffs anwendet, so erhält man ein Monobromcumarin, welches von dem aus Cumarin entstehenden, vollständig verschieden ist, über 50° höher schmilzt und von siedender Kalilauge zwar gelöst aber unter gewöhnlichen Umständen nicht davon zersetzt wird.

In rauchender Schwefelsäure löst sich das Cumarin unter Bildung einer Sulfosäure $C_9H_5O_2,SO_3H$, die in glänzenden Octaëdern krystallisirt, welche aber von der Mutterlauge befreit, rasch undurchsichtig werden. Sie liefert ein schönes Baryumsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_5O_2SO_3)_2Ba + 5H_2O$. Bei energischer Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt sich das Cumarin in eine Disulfosäure $C_9H_4O_2(SO_3H)_2$. Keines dieser Cumarinderivate hat Neigung sich mit Wasser zu verbinden und Derivate der Cumarinsäure zu liefern.

(Chem. News 22, 85).

Ueber neue analytische Prozesse. Von J. H. Talbott. — I. *Ueber die Fällung von Zink und Mangan als Sulfide.* Die Fällung des Zinks als Schwefelzink ist vollständiger als die mit kohlensaurem Natron. Der Verf. empfiehlt die Zinklösung wenn sie sauer ist mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak so nahe als möglich zu neutralisiren und zu der siedenden Flüssigkeit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses zu setzen. Bei fortgesetztem Kochen wird der Niederschlag rasch körnig, setzt sich gut ab und lässt sich leicht auswaschen. Er wird dann in einem Porzellantiegel anfänglich gelinde, nachher stark unter freiem Luftzutritt geglüht, bis das Gewicht constant bleibt. Die Austreibung der letzten Spuren von Schwefelsäure wird sehr befördert, wenn man von Zeit zu Zeit Stücken von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel wirft. — Mangan lässt sich in derselben Weise vollständig ausfällen. Das fleischfarbene Sulfid ist körnig und zuweilen sogar sandig, wiewohl nicht deutlich krystallinisch. Es kann äusserst leicht ausgewaschen werden. Man löst es wieder in Salzsäure auf und fällt das Mangan als Ammonium-Phosphat nach der Methode von Gibbs.

II. *Ueber die quantitative Trennung von Zinn und Wolfram.* Der Verf. empfiehlt eine Methode, welche darauf beruht, dass das Zinnoxyd durch Cyankalium mit grosser Leichtigkeit reducirt, die Wolframsäure dadurch aber, selbst bei hoher Temperatur nicht verändert wird. Man erhitzt die Oxyde von Zinn und Wolfram in einem Porzellantiegel mit dem 3 oder 4 fachen Gewicht von käuflichem Cyankalium, welches vorher geschmolzen, pulverisirt und innig mit den Oxyden gemischt ist. Die Masse wird eine kurze Zeit im Schmelzen gehalten und nach dem Erkalten mit Wasser

ausgelaugt, wobei das Zinn metallisch zurückbleibt. Dieses wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und nach der Oxydation mit Salpetersäure im Tiegel als Zinnoxyd gewogen. Die Wolframsäure wird am passendsten aus dem Verlust bestimmt; man kann sie aber auch mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausfällen, nachdem man vorher die Lösung zur Zerstörung des überschüssigen Cyankaliums mit Salpetersäure gekocht und die dadurch abgeschiedene Wolframsäure durch Zusatz eines Alkalis wieder gelöst hat.

(Chem. News 22, 229).

Ueber die Fällung und Bestimmung der Metalle der Magnesiumgruppe als Oxalate. Von W. Gould Leison. — Gibbs hat vor Kurzem gezeigt, dass eine Reihe von Metallen aus ihren neutralen Lösungen durch Oxalsäure und nachherigen Zusatz einer grossen Menge Alkohol vollständig ausgefällt werden. Da man aber durch Glühen der so gefällten Oxalate keine sehr scharfe Resultate erhält, hat Gibbs vorgeschlagen, die Niederschläge in Schwefelsäure aufzulösen, die Oxalsäure durch übermangansaures Kali zu bestimmen und danach die Menge des Metalls zu berechnen. Der Verf. hat diese Methode, welche wie bekannt beim oxalsauren Kalk vortreffliche Resultate giebt, bei anderen Metallen geprüft. Er erhielt sehr genaue Resultate bei Anwendung von schwefelsaurem Cadmium, Chlorbaryum, salpetersaurem Strontium, isländischem Doppelspath, schwefelsaurem Magnesium, schwefelsaurem Zink, Chlorkobalt und schwefelsaurem Nickel. Beim Chlorbaryum musste jedoch zur Zersetzung des Niederschlages Salzsäure anstatt Schwefelsäure angewandt werden, weil das schwefelsaure Baryum eine Kruste auf den Krystallen des oxalsauren Salzes bildet und aus diesem Grunde letzteres nicht vollständig zersetzt wird. Fehlerhaft wird diese Bestimmung aber, wenn man Papierfilter anwendet und diese nachher auch mit Schwefelsäure behandelt. Der Verf. bediente sich bei den meisten Versuchen eines Sandfiltrums. Bei Mangan- und Eisensalzen gab die Methode keine genaue Resultate.

(Chem. News 22, 210).

Ueber das Lösungsvermögen des wasserfreien flüssigen Ammoniaks. Von Ch. A. Seely. — Flüssiges Ammoniak löst verschiedene Metalle auf. Der Verf. hat eine Lösung von metallischem Natrium darin dargestellt, die alle Eigenschaften einer wirklichen Lösung besitzt und beim Verdunsten das Natrium in metallischem Zustande hinterlässt. Die Farbe der Lösung ist sehr intensiv blau. Weyl (Pogg. Ann. 121, 607) hat schon früher durch Zusammenbringen von condensirtem Ammoniak mit Natrium diese blaue Flüssigkeit beobachtet, aber sich hinsichtlich der Natur derselben geirrt. Auch andere Metalle lösen sich, wie der Verf. in einer ausführlichen Mittheilung zeigen will, in flüssigem Ammoniak.

(Chem. News 22, 217).

Ueber die Bestimmung des Mangan's im Spiegeleisen. Von J. Spear Parker. — Wenn man, um den Mangangehalt eines Spiegeleisens zu finden, auf die gewöhnliche Weise verfährt, nämlich das Eisen in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, dann mit Ammoniak neutralisirt, das Eisen durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak ausfällt und darauf zu dem erwärmten und mit Ammoniak schwach übersättigten Filtrat Brom setzt, so wird neben dem Mangan regelmässig Kupfer gefällt, von dem dem Spiegeleisen gewöhnlich 0,2—0,3 zuweilen aber 0,5 Proc. und mehr enthält. In Folge davon wird die Bestimmung des Mangan's sehr ungenau. Um diese Fehler zu vermeiden, muss man entweder vor der Fällung des Eisens das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernen oder man muss das geglühte Mn_3O_4 wieder auflösen, den Gehalt an CuO bestimmen und in Abzug bringen.

(Chem. News 22, 186).

Analytische Notizen. Von Schönn. — 1. *Nachweisung von Kobalt durch Schwefelcyannatrium.* Fügt man einen Tropfen einer concentrirten Kobaltlösung zu einer concentrirten Lösung von Schwefelcyannatrium, so entsteht eine blaue Färbung, die auf der Bildung einer Verbindung beruht, die entweder gleich oder nach freiwilligem Verdunsten lange blaue, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Nadeln bildet. Ist die Kobaltlösung zu verdünnt, so tritt die Färbung erst beim Erwärmen ein. Zweckmässig dampft man die Kobaltlösung nahezu zur Trockne, fügt Schwefelcyannatrium hinzu und erwärmt. Es gelang so in einem Tropfen einer Lösung, die in 1 Cc. 0,0005 Grm. Kobalt enthielt, das Kobalt zu erkennen. Eisen, Nickel, Zink, Mangan beeinträchtigen die Reaction nicht, wenn die Lösungen ganz neutral sind.

2. *Ueber die Anwendung der Guajactinctur als Reagens.* Bei der Benutzung der Guajactinctur zur Nachweisung von Blausäure, Chromsäure und Ozon muss man sehr vorsichtig sein. Das mit Kupfervitriollösung benetzte Guajacpapier wird nicht nur durch Blausäure, sondern auch durch Ammoniak gebläut. — Bei Gegenwart von Schwefelsäure wird die Guajactinctur ausser durch Chromsäure auch durch Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Goldchlorid, Kaliumpermanganat, Molybdänsäure, Kaliumnitrit, Kaliumnitrat gebläut. Guajacharz nimmt auch ausser durch die oxydirenden Substanzen eine blaue Färbung an durch: Kaliumstibiat, Bariumcarbonat und Salzsäure, Bleiacetat, Chlorcalcium, Manganchlorür, Nitroprussidkupfer, Quecksilberoxydulnitrat, Schwefelcyannatrium. — Kupfersalze färben die Guajactinctur bei grosser Verdünnung auch blau. Durch Zusatz von Chlorammonium, Chlorbarium, Bromammonium, Jodkalium, Cyankalium oder Fluorammonium wird die Reaction noch empfindlicher.

3. *Ueber die Nachweisung von Salpetersäure durch Brucin.* Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Rosa- dann Gelbfärbung einer Auflösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure nicht allein durch Salpetersäure und salpetrige Säure, sondern auch durch Chlorwasser, Wasserstoffperoxyd, Kaliumchlorat, Chromsäure, Kaliumchromat, Natriumhypochlorit, Ferridcyankalium, Platinchlorid erzielt wird. Kupferchlorid, Goldchlorid und Eisenchlorid bewirken unter bestimmten Verhältnissen dieselbe Erscheinung. (Vergl. diese Ztschr. N. F. 6, 274).

4. *Verhalten des Kupfervitriol enthaltenden Jodkaliumkleisters gegen Cyan- Chlor- Brom-Fluorsalze und Wasserstoffperoxyd.* Ein Gemisch von Jodkaliumkleister mit so wenig Kupfervitriol, dass keine Jodabscheidung eintritt, hat man nach Schönbein als ein Reagens auf Blausäure und Cyanmetalle angewandt, die sofortige Blaufärbung bewirken. Verf. hat beobachtet, dass auch concentrirte Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorkalium, Bromammonium Jod frei machen. — Fluorammonium und Fluorkalium bewirken die Blaufärbung nicht, grössere Mengen von ihnen verhindern sogar die Wirkung von Cyan-Chlor-Bromsalzen. — Wasserstoffperoxyd bewirkt auch sofort Blaufärbung des genannten Gemisches. (Z. anal. Chem. 1870. 209.)

Apparat zur Wasserbildung. Von F. Wöhler. — Das getrocknete Wasserstoffgas verbrennt unter der 6 bis 8 Cm. weiten Mündung eines Trichters, an dessen Hals eine etwa 1 Meter lange, 1 Cm. weite, mässig geneigte Glasröhre angeschmolzen ist, welche in ein U-Rohr mündet, dessen andere Mündung mit einem Aspirator in Verbindung steht. An der tiefsten Stelle des U-Rohrs ist eine Röhre angebracht, durch welche das durch Verbrennung des Wasserstoffs erzeugte, in dem U-Rohr verdichtete Wasser abfliesst. (Ann. Ch. Pharm. 157, 111.)

Ueber einige Derivate der Camphersäure.

Von F. Wreden.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 16./4. Febr. 1871.)

1. *Anhydrid der Bromcamphersäure.* Lässt man 2 At. Brom auf 1 Mol. Camphersäure, bei Gegenwart von Wasser, bei 170° einwirken, so erhält man beim Erkalten lange prismatische Krystalle, wahrscheinlich $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, die an der Luft langsam in Brom und Camphersäure zerfallen. Anders verläuft die Reaction bei Abwesenheit von Wasser, nur erhält man in diesem Falle nicht gebromte Camphersäure, sondern deren Anhydrid:

$$C_{10}H_{16}O_4 + Br_2 = C_{10}H_{13}BrO_3 + HBr + H_2O$$

Die Einwirkung des Broms auf Camphersäure ist also ganz analog derjenigen auf Campher (Swarts u. A.), und erinnert an die von Kekulé beschriebenen Reactionen der Isodibrombernsteinsäure, sowie an das Verhalten des Citraconanhydrids gegen Brom.

Um Bromcamphersäure-Anhydrid zu bereiten, schmilzt man je 12 Grm. geschmolzenes Camphersäure-Anhydrid mit 18 Grm. trocknem Brom ein und erhitzt etwa 3 Stunden lang auf 130—140°. Der inzwischen heller gewordene Röhreninhalt wird mit Aether ausgespült und das zurückbleibende weisse Pulver (je 4—5 Grm.) aus Chloroform umkrystallisirt.

Bromcamphersäure-Anhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$ ist in Aether schwerer löslich als Camphersäure-Anhydrid; es krystallisirt aus kochendem starkem Alkohol in kleinen Nadeln, wobei es etwas zersetzt wird. In 60proc. Weingeist löst es sich bei 60° unzersetzt. Leichtlöslich in Chloroform, daraus bei freiwilligem Verdunsten in durchsichtigen prismatischen Krystallen anschiessend. Schwärzt sich schon bei 100°, wobei Camphersäure-Anhydrid sublimirt. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung auf das gebromte Anhydrid; mit Natriumamalgam bildete sich die unten beschriebene Säure $C_{10}H_{14}O_4$. PCl_5 ist bei gewönlichem Druck ohne Wirkung. Das Anhydrid besitzt nicht die für diese Körperklasse charakteristische Verbindbarkeit mit Wasser: beim Behandeln mit H_2O oder Alkohol wird das Br durch HO, resp. C_2H_5O ersetzt. — Durch überschüssiges Brom konnte aus Camphersäure-Anhydrid kein Bibromproduct gewonnen werden; man erhielt nur das Monobrom-Anhydrid neben öligen Zersetzungsproducten.

2. *Oxycamphersäure-Anhydrid* $C_{10}H_{14}O_4$. Man kocht das Bromcamphersäure-Anhydrid mit H_2O in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben, wobei sich beim Erkalten fadenartige, salmiakähnliche, oft zolllange Krystalle des Oxy-Anhydrids absetzen. Enthielt das gebromte Anhydrid Camphersäure-Anhydrid, so ist das entstandene Product camphersäurehaltig und man bindet es dann an Bleioxyd, wobei unlösliches camphersaures Blei zurückbleibt. Die Lösung des Blei-

salzes der Oxysäure zerlegt man mit Schwefelsäure, da Schwefelwasserstoff nicht alles Blei ausscheidet.

Oxy-Camphersäure-Anhydrid schmilzt bei 201°; durch anhaltendes Erhitzen auf 200° fängt es an sich zu zersetzen. Fängt bereits bei 110° an zu sublimiren. Löslich in Aether und Weingeist. Löslich in Wasser, wobei es aber zunächst schmilzt, ebenso scheidet eine heissgesättigte Lösung des Anhydrides beim Erkalten zunächst öliges Anhydrid aus. Krystallisirt aus Wasser mit 1 und mit 2 Mol. H_2O, die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure im Vacuum alles Wasser. Das Anhydrid bildet *Salze*, die sämmtlich — mit Ausnahme des Natriumsalzes — krystallisiren und in Wasser löslich sind, das *Blei*salz ist übrigens selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Das *Kupfer*salz besitzt eine mittlere Löslichkeit. Das *Barium-* und *Silber*salz zersetzen sich beim Kochen mit Wasser: es entweicht ein flüchtiges Oel und es hinterbleibt $BaCO_3$, respective metallisches Silber. Man erhält die Salze auch durch Zersetzen des Bromcamphersäure-Anhydrides mit Basen.

Das *Cadmium*salz $Cd(C_{10}H_{13}O_4)_2.3H_2O$ krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Verliert alles Wasser bei 100°.

Der *Aether* $C_{10}H_{13}(C_2H_5)O_4$, durch Sättigen der Lösung des Anhydrides in absol. Alkohol mit HCl erhalten, bildet prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 63°. — Leichtlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform, CS_2, etwas in siedendem Wasser, von dem er nicht verändert wird. Sublimirt unter 100°. Wird durch Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) verseift. Man erhält den Aether auch durch Erhitzen von Bromcamphersäure-Anhydrid mit Alkohol auf 150°.

Das *Chlorid* des Oxycamphersäure-Anhydrids entsteht beim Behandeln desselben mit PCl_5. Es giebt mit Wasser wieder $C_{10}H_{14}O_4$.

3. *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14}. Beim Erhitzen des Kalksalzes vom Oxycamphersäure-Anhydrid entweicht, neben wenig Wasser und Camphersäure-Anhydrid, ein Oel, das nach dem Entwässern grösstentheils bei 119—122° siedet. Zur Entfernung beigemengter sauerstoffhaltiger Körper erhitzt man dasselbe mit Natrium im Rohr auf 100°. Es siedet dann bei 118—120° und entspricht der Formel C_8H_{14}. Dampfdichte = 3,75 (ber. = 3,80).

$$C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2$$

Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} hat ein spec. Gew. = 0,814 (bei 0°), er riecht nach Terpentinöl und Campher zugleich. Optisch unwirksam. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft unter Bräunung. 0,158 Grm. hatten nach 3 Wochen 37 Cc. Sauerstoff verschluckt, also über 2 Atome.

Derselbe Kohlenwasserstoff C_8H_{14} entsteht beim Erhitzen des Oxycamphersäure-Anhydrides mit Wasser auf 180° unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 und CO und, wie es scheint, auch durch Erhitzen des Anhydrides mit HJ-Lösung (spec. Gew. = 1,7) auf 150°.

Ich nehme vorläufig an, dass die obigen Körper noch die Gruppe

$\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}O$ beibehalten haben, nimmt man Carboxyl in ihnen an, so stösst man auf wenig wahrscheinliche Formeln.

Camphersäure und HJ. Erhitzt man je 4 Grm. Camphersäure mit 8 Cc. HJ (spec. Gew. = 1,7) höchstens 8 Stunden lang auf 200°, indem von Zeit zu Zeit die gebildeten Gase (CO_2 und CO) ausgelassen werden, so erhält man ein nicht stetig siedendes, schweres, jodhaltiges Oel. Dasselbe wurde mehrfach über CaO destillirt und dann mit Natrium behandelt. Man erhielt den oben beschriebenen *Kohlenwasserstoff* C_8H_{14}.

Erhitzt man das jodhaltige Oel (C_8H_{14}.HJ?) weitere 9 Stunden lang mit HJ (spec. Gew. = 1,7) auf 200°, so entsteht der *Kohlenwasserstoff* C_8H_{16}, der nach dem Waschen und Behandeln mit Na rein ist. Spec. Gew. = 0,784 (bei 0°). Dampfdichte = 3,68 (ber. = 3,87). Weyl (diese Zeitschr. N. F. 4, 496) macht die irrthümliche Angabe, dass sich bei dieser Reaction der Kohlenwasserstoff C_9H_{18} bilden soll.

Erhitzt man (4 Grm.) Camphersäure mit überschüssigem HJ (30 Cc. vom spec. Gew. = 2,0) so lange auf 120°, als noch CO und CO_2 gebildet werden, so entsteht eine schwarze harzige Substanz, aus welcher durch Wasserdämpfe ein unstät siedendes, jodhaltiges Oel abgetrieben werden kann. Wohl dieselbe Substanz hat Fittig erhalten (Ann. Ch. Pharm. 129, 371) beim Behandeln von Camphersäure mit Jodphosphor. Das mit CaO behandelte Oel erwies sich nach dem Reinigen mit Na als der *Kohlenwasserstoff* C_8H_{16}. Siedepunkt = 117—120°. Dampfdichte = 3,80 (ber. = 3,87). Man hat also:

$$2(C_8H_{16}.HJ) + CaO = 2C_8H_{16} + CaJ_2 + H_2O.$$

Durch ein weiteres Behandeln mit HJ wird sich wohl der Grenzkohlenwasserstoff C_8H_{18} gewinnen lassen. In der That erhielt Berthelot (Bull. soc. chim. 1869, 106) beim Erhitzen von Camphersäure mit dem 60fachen Gewicht HJ (spec. Gew. = 2,0) auf 270° den Kohlenwasserstoff C_8H_{18}.

Ich benutze die Gelegenheit, um darauf aufmerksam zu machen, dass die von Hlasiwetz (diese Zeitschr. N.F. 6, 693) für Camphersäure aufgestellte Formel $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} > C < \begin{matrix}CH_2 - CH_2\\ \\CH_2 - CH_2\end{matrix} > C < \begin{matrix}(CO_2H)H\\ \\(CO_2H)H\end{matrix}$ nur zulässig ist, wenn man den in den Carboxylgruppen enthaltenen Kohlenstoff als *fünfwerthig* annimmt.

Ueber nitrirtes Ortho-Toluidin.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

In früheren Mittheilungen wurde gezeigt, dass beim Nitriren der Acetylderivate des *Para-* und *Meta-Toluidins* die Nitrogruppe sich

beide Mal an die Orthostelle sich begiebt. Es war nun interessant zu erfahren, welche Stelle bei gleicher Behandlung im *Ortho-Toluidin* eingenommen wird.

Nitrirtes Ortho-Acettoluid $C_7H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$ erhält man durch Eintragen des Ortho-Acettoluids in kalt gehaltene Salpetersäure von 46,5° Baumé und Fällen mit Schnee. Der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine gelbe Würfel. Bei langsamem Verdunsten werden grössere, rhombische Krystalle erhalten. Schmelzpunkt 101—102°. In siedendem Alkohol leicht löslich, dagegen sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Durch Zerlegen mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis erhält man daraus

Nitro-Ortho-Toluidin $C_7H_6(NO_2).NH_2$. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt bildet es safrangelbe, lange feine Nadeln. Schmelzpunkt 133—134°. Es löst sich leicht in Säuren und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Die Salze der Base sind sehr wenig beständig. Verwandelt man die Base in das schwefelsaure Diazosalz und zerlegt letzteres mit absol. Alkohol, so erhält man ein Nitrotoluol, das vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der Temperatur des *Meta-Nitrotoluols* übergeht, auch bei einer Kälte von —20° nicht erstarrte. Das daraus bereitete Toluidin war flüssig, wie Meta-Toluidin, indessen zeigte das Acetylderivat dieses Toluidins keinen constanten Schmelzpunct. Die geringe Menge des nur mit Mühe zu beschaffenden Materials gestattete nicht die Ursache der störenden Beimengungen zu erfahren.

Obige Versuche sind in völliger Harmonie mit den von Hübner an der Benzoesäure beobachteten Thatsachen. *Para-* und *Meta-Chlorbenzoesäure* gaben nitrirt Säuren, in welchen die Nitrogruppe die *Orthostelle* einnahm, aus *Orthobrombenzoesäure* wurden aber *zwei* Bromnitrosäuren erhalten, welche beide die Nitrogruppe an der *Metastelle* enthielten. Hübner's Versuche machen es wahrscheinlich, dass auch das *Ortho-Acettoluid* beim Nitriren *zwei* isomere Nitroderivate liefern muss, und, wie es scheint, ist dieses auch der Fall. Zur völligen Entscheidung dieser Frage wären aber grössere Quantitäten Ortho-Toluidin nöthig, als uns zu Gebote standen.

St. Petersburg, März 1871.

Ueber die Ceritmetalle.

Von Dr. Carl Erk.

(Jenaische Zeitschr. 6, 299.)

I. Ueber die Trennung des Cer's von Lanthan und Didym. Die Ceritmetalle sind seit langer Zeit schon Gegenstand vielfältiger Untersuchungen gewesen und besitzen bereits eine reichhaltige Lite-

ratur[1]). Vorzugsweise ist die Trennung des Cer's vom Lanthan und Didym eine viel erörterte Frage gewesen. Durch Benutzung der Bunsen'schen, von Jegel modificirten Methode (Journ. f. pr. Chem. 73, 200), bei welcher das Cer als basisches Cero-Cerisulfat abgeschieden wird, ist es leicht, vollkommen reines Cer zu erhalten. Schwieriger dagegen ist völlige Trennung des Lanthans und Didyms vom Cer. Man suchte bisher die letzten Spuren vom Cer dadurch zu entfernen, dass man die geglühten, noch cerhaltigen Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirte, wobei sich Lanthan- und Didymoxyd lösen, Cero-Cerioxyd dagegen ungelöst bleibt. Aber nur bei wiederholter Behandlung der Oxyde mit sehr verdünnter Salpetersäure wird alles Cer auf diese Weise entfernt.

Popp (Ann. Ch. Pharm. 131, 359) giebt an, dass man durch Behandeln einer cerhaltigen Didym- und Lanthanchlorürlösung mit Chlor, Versetzen mit Natriumacetat und Kochen alles Cer als Cero-Cerihydroxyd oder, wie Popp annimmt, als Cersuperoxyd abscheiden kann. Verf. versuchte nach diesem Verfahren reine Lanthan- und Didympräparate darzustellen. In eine verdünnte cerhaltige Didym- und Lanthanchlorürlösung wurde Chlor im Ueberschuss eingeleitet, so dass bestimmt alles Ceroxydul zu Cero-Cerioxyd oxydirt sein musste, die Lösung nun mit einem Ueberschuss von Natriumacetat versetzt und gekocht. Schon bei einer weit unter der Siedehitze liegenden Temperatur trübte sich die Lösung durch einen weissgelben, flockigen Niederschlag, welcher mit steigender Temperatur verhältnissmässig zunahm. Nachdem die Lösung einige Minuten gekocht hatte, wurde der Niederschlag auf einem Wasserbadtrichter abfiltrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat war anfangs farblos, beim Auswaschen mit heissem Wasser wurde es gelb gefärbt. Das Waschwasser wurde für sich gesammelt, und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Oxalsäure keine Trübung zeigte. Der Niederschlag hatte hierbei merklich abgenommen, war also in Lösung gegangen und deshalb war das Waschwasser gelb gefärbt. Schon hieraus folgte, dass der Niederschlag nicht aus reinem Cero-Cerihydroxyd oder Cersuperoxyd, sondern aus einem basischen Acetat bestehen konnte, was fernere Versuche bestätigt haben. Auf Zusatz von Natriumacetat wurde der Niederschlag aus dem Waschwasser wieder ausgefällt und zwar vollständig in der Siedehitze, er war also in einer Natriumacetatlösung unlöslich. Die ganze Operation wurde wiederholt, nur mit der Abänderung, dass mit einer verdünnten Natriumacetatlösung ausgewaschen wurde. Das Volumen des Niederschlags nahm

1) Mosander, Pogg. Ann. 46, 648. 47, 207. 56, 504. Bunsen, Ann. Ch. Pharm. 105, 40. Jegel und Vogler, Journ. pr. Chemie 73, 200. Hermann, Ebend. 82, 385. 92, 113. Lange, Ebend. 82, 129. Czudnowicz, Ebend. 80, 16. 82, 277. Holzmann, Ebend. 75, 321. 84, 76. Rammelsberg, Ebend. 77, 67. Pogg. Ann. 108, 40 u. 435. Marignac, Ann. Ch. Pharm. 8, 265. 27, 209. Beringer, Ann. Ch. Pharm. 68, 212. Popp, Ebend. 131. Zschiesche, Journ. pr. Chemie 104, 174. 107, 2. u. Andere.



hierbei gar nicht ab, das Filtrat war farblos und gab nochmals mit Chlor behandelt und gekocht nur noch einen sehr geringen Niederschlag. Zum dritten Male mit Chlor behandelt und gekocht, zeigte die Lösung gar keine Trübung mehr. Um nun die auf diese Weise erhaltenen Producte auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde folgendermassen verfahren. Eine Probe des Cerniederschlags wurde in Säure gelöst, durch Oxalsäure als Oxalat gefällt, dieses noch nass mit gleicher Menge Magnesia alba zusammen gerieben (Bunsen, Ann. Ch. Pharm. 105, 40), getrocknet, geglüht und mit sehr verdünnter Salpetersäure eine Zeit lang digerirt und abfiltrirt. Im Filtrat, welches, wenn der Niederschlag nicht lanthan- und didymfrei war, davon neben Magnesia enthalten musste, liess sich weder durch Oxalsäure und Ammoniak, noch durch eine heiss concentrirte Lösung von Natriumsulfat (mit letzterem bilden Lanthan und Didym gleich dem Cer sehr schwerlösliche Doppelsulfate) eine Spur von diesen beiden Metallen nachweisen. Das Oxalat, welches aus der Lösung des Niederschlags durch Fällen mit Oxalsäure gewonnen wurde, gab geglüht ein hell lachsfarbenes Oxyd, ganz von dem Aussehen des Cero-Cerioxyds und war wie dieses nur in concentrirter Schwefelsäure löslich. Der Cerniederschlag konnte demnach für lanthan- und didymfrei gelten. Anders verhielt es sich mit der Reinheit der erhaltenen Lanthan- und Didymlösung. Als Verf. zur Trennung des Lanthans vom Didym überging, fand sich, dass sich die geglühten Oxyde mit gelber Farbe in Salpetersäure und Schwefelsäure lösten. Diese Farbe ist weder den Lanthan- noch Didymlösungen eigen und konnte also nur von einem Cergehalt herrühren. Vollkommen bewiesen wurde dieses durch Eingiessen einer solchen concentrirten Sulfatlösung in viel heisses Wasser, wobei sich basisches Cero-Cerisulfat abschied, welches letztere in Oxalat verwandelt, die dem Ceroxalat beim Glühen eigene Zersetzungsweise und Farbe zeigte. Ceroxalat unterscheidet sich nämlich dadurch auch vom Lanthan- und Didymoxalat, dass es schon bei geringer Glühhitze und raschem Verglimmen zu Cero-Cerioxyd, während Lanthan- und Didymoxalat hierbei erst in Carbonat und dann erst bei stärkerer Glühhitze in Oxyd übergehen. Der Grund, weshalb die besprochene Trennungsmethode nicht zu reinen Lanthan- und Didympräparaten führen kann, liegt in der leichten Reducirbarkeit des Cero-Cerihydroxyds durch die freiwerdende Essigsäure. Versetzt man z. B. eine Lösung von Cero-Cerisulfat mit Natriumacetat, so wird die gelbe Farbe sofort durch eintretende Reduction des Cero-Cerioxydes zu Cerooxyd verschwinden oder doch heller werden. Aus dem Gegebenen folgt, dass die Popp'sche Methode durchaus nicht reine Lanthan- und Didympräparate, wohl aber reines Cer liefern kann. Da jedoch die ältere Trennungsweise durch Ausfällung des Cers als basisches Cero-Cerisulfat denselben Erfolg hat und überdies mancherlei Unbequemlichkeiten, wie Filtriren durch den Wasserbadtrichter, Auswaschen mit verdünntem Natriumacetat ersparen lässt, so wird man letzterer immer den Vorzug geben. Verf. bemerkt noch zur Berichtigung der Popp'schen Angaben, dass der bei der Trennung

erhaltene Niederschlag nicht aus Cersuperoxyd, sondern aus einem basischen Acetat besteht, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung er unter der Rubrik „*Basische Salze des Cers*" beschreiben wird.

Verf. bedient sich zur Darstellung reiner Cerpräparate in folgender Art des älteren Verfahrens. Der feingeriebene Cerit wurde mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei eingerührt an einen warmen Ort gestellt. Nach wenigen Stunden war die Masse zu einem weissen Pulver geworden, welches gelinde geglüht und mit viel salpetersäurehaltigem Wasser so lange ausgekocht wurde, bis eine Probe des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure gekocht, keine Fällung mit Oxalsäure gab. Die so erhaltene, abfiltrirte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, wieder von den gefällten Schwefelmetallen abfiltrirt, mit noch etwas Salzsäure versetzt und durch Oxalsäure ausgefällt. Bunsen (Ann. Ch. Ph. 105, 40) und Jegel (Journ. pr. Chemie 73, 200) fügen zu den so gewonnenen Oxalaten eine gleiche Menge Magnesia alba, mit welcher innig gemischt die Oxalate unter Luftzutritt stark geglüht werden. Bunsen führt als Grund der Anwendung der Magnesia die Thatsache an, dass Magnanoxydul mit Magnesia oder Zinkoxyd geglüht in Oxyd übergeht, und aus der grossen Aehnlichkeit der Ceroxydationsstufen mit denen des Mangans schloss er auf ein ähnliches Verhalten des Cers. Als Verf. sich zum ersten Male Material schaffte, behielt er die Anwendung der Magnesia alba bei, fand aber, dass die Magnesia sich später sehr schwer und nur durch wiederholtes Ausfällen der Lösungen unter gehörigem Salmiakzusatze entfernen lasse. Dieses, sowie die Thatsache, dass die Oxydation des Cers bei gehörigem Glühen auch ohne Anwendung der Magnesia alba erreicht wird, liess ihn von Anwendung der Magnesia absehen. Die Oxalate wurden für sich in einer flachen Platinschale unter fleissigem Umrühren, sodass jedes Theilchen mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen konnte, portionenweise geglüht, in mässig concentrirter Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure durch Eindampfen bis zur Syrupdicke abgeraucht und nun in viel kochendes, mit Schwefelsäure versetztes Wasser gegossen, wodurch sich der grösste Theil des Cers als basisches Cero-Cerisulfalt abscheidet. Auf 30 Gramm geglühte Oxyde wandte Verf. 6 Kilogramm mit 24 Gramm Schwefelsäure versetztes Wasser an. Die von Verf. aus dem Cerit erhaltenen gemischten Oxyde enthielten nämlich nach einer ungefähren quantitativen Bestimmung zur Hälfte Cero-Cerioxyd, hiernach berechnete er die nöthige Schwefelsäuremenge. Das erhaltene basische Cero-Cerisulfat wurde so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Oxalsäure keine Trübung mehr gab. Das Filtrat, welches jetzt nur wenig Cer mehr enthielt, wurde wieder mit Oxalsäure ausgefällt, die Oxalate geglüht, mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure: 100 Th. Wasser) digerirt, das zurückbleibende Cero-Cerioxyd abfiltrirt, die Lösung wieder in Oxyde übergeführt, mit verdünnter Salpetersäure behandelt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis die Oxyde keine Spur eines Rückstandes beim Lösen in sehr verdünnter Salpetersäure hinterliessen.

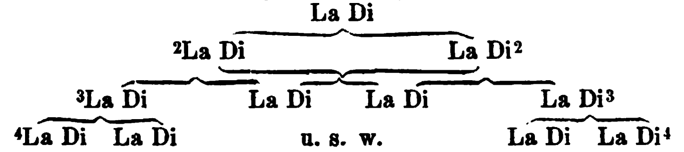
II. Ueber die Trennung des Lanthans vom Didym. Verf. hat sowohl die Mosander'sche (Pogg. Ann. 47, 207 u. 56, 504.) Krystallisationsmethode, als auch das von Zschiesche (Journ. pr. Ch. 107, 2.) gegebene Verfahren versucht, fand aber beide ziemlich zeitraubend und umständlich. Verf. theilt folgende Versuche mit, die er behufs der Trennung anstellte, und die ihn schliesslich zu der benutzten Trennungsweise führten.

1. Das Lanthanoxyd zieht bekanntlich an der Luft leicht Kohlensäure an, letztere Eigenschaft, sowie die relativ grössere Schwerlöslichkeit des Sulfates, ferner die stärkere Affinität giebt dem Lanthan einige Aehnlichkeit mit Kalk. Vielleicht konnte dasselbe wie der Kalk ein lösliches saures Carbonat bilden. Beim Glühen der gemischten Oxalate über einer gewöhnlichen Bunsen'schen Gasflamme bildet sich nun einerseits das braune Didymoxyd, andererseits Lanthancarbonat, erst bei stärkerer Gebläsehitze gehen beide in Oxyd über. Ein solches über einer gewöhnlichen Gasflamme geglühtes Gemenge wurde mit viel Wasser übergossen, und in dieses unter öfterem Umrühren der Oxyde einige Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Verf. hoffte, dass sich hierbei saures lösliches Lanthancarbonat bilden und das Didymoxyd zurückbleiben würde. Als das Filtrat behufs Zersetzung des möglicherweise gebildeten sauren Lanthancarbonats gekocht wurde, entstand zwar eine Trübung, doch zu unbedeutend, um der angewandten Oxydmenge entsprechen zu können. Auch auf Zusatz von Ammoniumoxalat blieb es bei einer geringen Trübung.

2. Schon Marignac (Ann. Ch. Pharm. 74, 306) hatte darauf aufmerksam gemacht, dass beim Lösen der gemischten Oxyde in sehr verdünnter Salpetersäure zuerst Lanthan in Lösung geht. Vielleicht konnte bei Anwendung einer noch schwächern Säure auf diese Weise ein günstiges Resultat erzielt werden. Verf. versuchte es mit verdünnter schwefliger Säure. Kleine Mengen über einer Bunsen'schen Gaslampe gleichmässig geglühter und feinzertheilter Oxyde wurden in der Kälte (in einem Gefässe mit Wasser von 0^0) unter fortwährendem Umschütteln mit zur vollkommenen Lösung unzureichender Menge sehr verdünnter schwefliger Säure behandelt. Das in Lösung gegangene Oxyd wurde durch Oxalsäure ausgefällt, geglüht und gab ein entschieden helleres Oxyd. Verf. erwähnt hier nochmals, dass Lanthanoxalat über einer gewöhnlichen Gasflamme geglüht, *weisses* Carbonat, Didymoxalat dagegen *braunes* Didymoxyd giebt. Diese Farbenunterschiede wurden als vorläufiges Criterium für die relative Zusammensetzung der erhaltenen Oxydproben benutzt. Durch partielle wiederholte Behandlung der Oxyde mit verdünnter schwefliger Säure können also wohl reine Präparate erhalten werden. Diese Trennungsweise wurde nicht weiter ausgeführt, weil Verf. durch folgende Versuche auf noch günstigere Resultate geführt wurde.

Hermann (Journ. pr. Chem. 82, 385) fällte, wie bereits oben erwähnt, die noch nicht vollkommen reinen Lösungen theilweise durch Ammoniak aus und erhielt auf diese Weise reine Präparate. Von die-

ser Thatsache ausgehend, wurde eine Lösnng der gemischten Oxyde durch Ammoniak zur Hälfte ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und mit der noch übrigen Lösung einen Tag lang unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur zusammenstehen gelassen. Aus dem Filtrat wurde ein bedeutend helleres Oxyd erhalten, Lanthan war also als stärkere Basis vorwiegend in Lösung gegangen. Das Filtrat wurde nochmals zur Hälfte ausgefällt und wie oben behandelt. Schon nach dieser zweimaligen Behandlung wurde eine Lanthanlösung erhalten, an der man mit blossem Auge keinen röthlichen Ton mehr erkennen konnte, und die selbst vor dem Spectroskope die für Didymlösungen so äusserst charakteristischen Absorptionsstreifen nur sehr schwach zeigte. Diese letzteren Spectrallinien sind ein äusserst feines Erkennungszeichen für Didym. Zschiesche (Journ. pr. Chem. 104, 174) erwähnt, dass eine Lanthanlösung, welche $^1/_{28000}$ Didymoxyd enthält, noch einen Absorptionsstreifen zeigt. Zur Prüfung der erhaltenen Lanthanlösungen wurden diese in einer 80 Centimeter langen Schicht vor dem Spectroskop beobachtet und erst dann, wenn keine Linie mehr zu erkennen war, als didymfrei betrachtet. Die erhaltenen Lanthanlösungen wurden immer wieder zur Hälfte ausgefällt und wie oben behandelt. Nach einer solchen viermaligen Behandlung gab eine 30 Centimeter lange Schicht von Lanthanlösung keine Absorptionsstreifen mehr. In gleicher Weise wurden die erhaltenen didymreichen Lösungen behandelt, die Mittelglieder wurden immer wieder zusammen gegeben und für sich getrennt. Zur Veranschaulichung des Verfahrens kann folgendes Schema dienen, und zwar bezeichnen die steigenden Zahlenwerthe die grössere Reinheit der betreffenden Gemische, die nicht mit Zahlen bezeichneten Mittelglieder wurden vereinigt für sich getrennt.



Nach der Farbe der erhaltenen Glieder und mit Hülfe des Spectroskops wird jeder, der diese Trennungsweise benutzen will, den vorherrschenden Didym- resp. Lanthangehalt ermessen und demgemäss zweckmässig bei Zusammenstellung der einzelnen Glieder verfahren können. Für Reinheit der Lanthanlösungen besitzen wir ein äusserst scharfes Criterium in den erwähnten Absorptionsstreifen, schwieriger verhält es sich mit Didymlösungen, hier mangelt uns noch eine bestimmte Reaction auf Lanthangehalt. Für lanthanfrei hat Verf. eine Didymlösung betrachtet, welche zum grössten Theil durch Ammoniak ausgefällt und wie oben behandelt, keine Verschiedenheit der Farbe und des Mischungsgewichts der aus dem Niederschlage und aus dem Filtrat erhaltenen Oxyde sich ergab. Obgleich die Differenz der Mischungsgewichte von Lanthan und Didym (90 u. 95) nur gering ist, so ist

immerhin die Mischungsgewichtsbestimmung, in Ermangelung einer sichern Reaction auf Lanthan, wichtig zur Reinheitsbestimmung des Didyms, sofern sie nur mit gehöriger Sorgfalt ausgeführt wird. Von dem erhaltenen Didym- und Lanthanoxyd, welches auf unten beschriebene Weise auch von Yttererde gereinigt war, wurden vom Sulfat ausgehend einige Mischungsgewichtsbestimmungen auf folgende Weise ausgeführt. Das Sulfat der beiden Oxyde wurde im Wasserbade auskrystallisiren gelassen, die wasserhaltigen Krystalle über einer kleinen Flamme entwässert, als wasserfreies Sulfat gewogen, in Wasser gelöst, durch Ammoniumoxalat gefällt, das Oxalat getrocknet, zuerst über einer gewöhnlichen Gasflamme und dann über der Gebläseflamme heftig bis zum constanten Gewicht geglüht und als Oxyd gewogen. Verf. bemerkt, dass der Platintiegel nach dem Glühen nochmals gewogen wurde, um etwaige Glühverluste in Abrechnung zu bringen. Im Filtrat wurde auf gewöhnliche Weise die Schwefelsäure bestimmt. Das hierbei erhaltene Baryumsulfat wurde stark geglüht, mit Salzsäure behandelt, um das etwa mitgefallene Baryumoxolat zu entfernen, abfiltrirt, getrocknet und nun erst gewogen. Im andern Falle bestimmte Verf. die Schwefelsäure, indem er die stark angesäuerte Lösung des Sulfats durch Chlorbaryum fällte. Aus der entweder direct gefundenen oder aus dem Verlust berechneten Schwefelsäuremenge ergab sich nach ihrem bekannten Mischungsgewicht das des Lanthans respective Didyms.

1. *Lanthan*-Mischungsgewichtsbestimmung.

a. 0,474 Gr. SO_4La gaben 1,2705 Gr. LaO, die Schwefelsäure aus dem Verlust berechnet = 0,2035 Gr. SO_3.

b. 0,7045 Gr. SO_4La gaben 0,8815 Gr. SO_4Ba_2 = 0,3027 Gr. SO_3 und 0,4018 Gr. LaO.

Mischungsgewichtsverhältnisse:

a) 0,2035 Gr. SO_3 : 0,2705 Gr. LaO = 80 : 106,34, demnach La = 90,34.

b) 0,3027 Gr. SO_3 : 0,4018 Gr. LaO = 80 : 106,18, demnach La = 90,18.

2. *Didym*-Mischungsgewichtsbestimmungen.

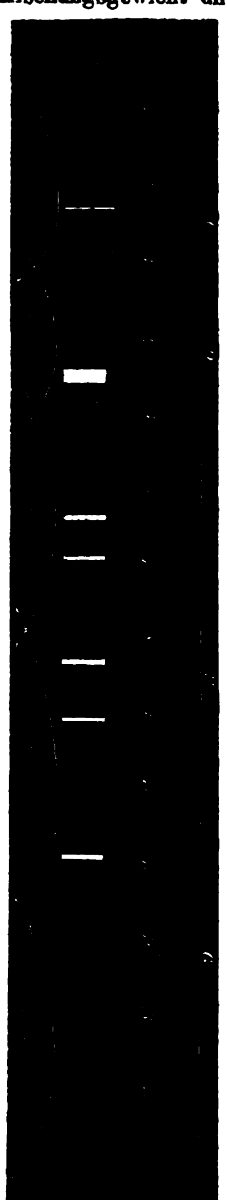
a) 0,556 Gr. SO_4Di gaben 0,323 Gr. DiO, demnach 0,233 Gr. SO_3.
b) 0,674 „ SO_4Di „ 0,3915 „ DiO, „ 0,2825 „ SO_3.
c) 0,7065 „ SO_4Di „ 0,859 „ SO_4Ba_2 = 0,2949 „ SO_3 und 0,4116 Gr. DiO.

Mischungsgewichtsverhältnisse:

a) 0,233 Gr. SO_3 : 0,323 Gr. DiO = 80 : 110,9; Di = 94,9.
b) 0,2825 „ SO_3 : 0,3915 „ DiO = 80 : 110,86; Di = 94,86.
c) 0,2949 „ SO_3 : 0,4116 „ DiO = 80 : 111,64; Di = 95,64.

Diese Mischungsgewichtsbestimmungen kommen mit den von Zschiesche (Journ. pr. Ch. 104, 174 u. 107, 2) ausgeführten überein, welcher für Lanthan aus 6 Analysen das Mischungsgewicht 90,18, , für Didym aus 5 Analysen die Werthe 93—96,16 berechnet. Bei Didym erwähnt aber Zschiesche ausdrücklich, dass das wahre

Mischungsgewicht dn höchsten der gefundenen Zahlen am nächsten liege. Die Eigenschaften der Oxyde sind schon von Zschiesche erörtert worden, Verf. begnügt sich daher zu erwähnen, dass er dessen Angaben bestätigen kann.



III. Ueber das Absorptionsspectrum der Didymlösungen. Auf der Tafel hat Verf. das Absorptionsspectrum einer ungefähr 4 Cmtr. langen Schicht von concentrirter reiner Didymnitratlösung gezeichnet. Die über der Scala befindlichen grossen Buchstaben bezeichnen die entsprechenden Fraunhofer'schen Linien. Darnach fällt 42 der Scala mit der Linie *D* zusammen. Je geringer der Didymgehalt der spectralanalytisch beobachteten Lösung, desto weniger dunkle Linien sind zu bemerken. Bei sehr verdünnten Lösungen ist nur der Streifen auf 45 im Gelb und der auf 64 im Grün zu sehen, von diesen beiden ist ersterer aber wieder der stärkste. Die beiden letzterwähnten Absorptionsstreifen kommen vorzugsweise bei der Trennung des Lanthans und Didyms in Betracht. Bunsen und Bahr (Ann. Ch. Pharm. 137) haben schon früher das Spectrum gezeichnet und auf die Scale bezogen, welche den in Poggendorff's Annalen Band 119 enthaltenen Spectrentafeln und den grossen farbigen Tafeln von Lenoire zu Grunde liegt. Bei dieser Scala coindicirt die Linie *D* des Sonnenspectrums mit 50 der Scala. Reduciren wir das Bunsen'sche Spectrum auf die vom Verf. benutzte Scale, so fallen beide Spectren im wesentlichen zusammen, nur hat Bunsen im Roth zwischen Linie 23 und 45 noch einige schwächere Linien gezeichnet, welche Verf. jedenfalls der geringeren Schärfe des von ihm benutzten Apparates halber nicht bemerken konnte.

IV. Ueber die Trennung der Yttererde von Lanthan- und Didymoxyd. Die bei obiger Trennungsweise erhaltenen *äussersten* Didymglieder zeigten als Oxyd eine wieder etwas hellere, mehr rostgelbe Farbe, gaben ferner auch ein niedrigeres Mischungsgewicht. Vielleicht war Yttererde beigemischt, welche von mehreren Forschern im Cerit gefunden worden ist, eine helle Farbe und ein niedrigeres Mischungsgewicht besitzt. Verf. hat nämlich auf Yttererde

deshalb keine Rücksicht genommen, weil er bei der ersten Darstellung der Ceritoxyde trotz der Trennung mit Natriumsulfat[1]), wie solche bei Gegenwart von Yttererde vorgeschrieben ist, keine Yttererde gefunden hatte. Auch Zschiesche scheint auf Yttererde keine Rücksicht genommen zu haben. Nach den oben erwähnten Resultaten wurden die äussersten Didymglieder in Salpetersäure gelöst, das Didymoxyd durch Natriumsulfat als Doppelsulfat gefällt und auf diese Weise ein bedeutend helleres rostgelbes Oxyd aus dem Filtrat erhalten. Die aus verschiedenen Didymoxydmengen durch Wiederholung der Ausfällung mit Natriumsulfat erhaltenen Oxydmengen wurden gleichfalls zur möglichsten Entfernung des Didymoxydes wiederholt mit Natriumsulfat behandelt und gaben schliesslich ein hellgelbes Oxyd, ungefähr von der Farbe des Cero-Cerioxyds. Das so gereinigte Oxyd wurde zum Zwecke der Mischungsgewichtsbestimmung in Sulfat verwandelt, dieses im Wasserbade auskrystallisiren gelassen, über einer kleinen Flamme entwässert und wie oben bei Lanthan- und Didymsulfat angegeben analysirt. Mischungsgewichtsverhältniss: 0,230 Gr. SO_3 : 0,2875 Gr. Oxyd = 80 : 96,22. Die zu dieser analysirten Probe gehörige Oxydmenge wurde nochmals wie oben mit Natriumsulfat behandelt, das so gereinigte Oxyd in Salzsäure gelöst, durch Oxalsäure gefällt, das Oxalat gut ausgewaschen und als lufttrocknes Oxalat zu einer Mischungsgewichtsbestimmung auf folgende Weise analysirt. Das bis zum constanten Gewicht lufttrockene Oxalat wurde bis zum constanten Gewicht bei 100° getrocknet. Das so getrocknete Oxalat wurde nun in einem Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt und die Verbrennungsproducte im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen. Der im Platinschiffchen verbleibende, aus Oxyd bestehende Rückstand wurde nochmals vor dem Gebläse stark geglüht und gewogen. 0,7255 Grm. lufttrocknes Oxalat gaben bei 100° 0,1085 Gr. Wasser. 0,617 Gr. bei 100° getrocknetes Oxalat gaben beim Verbrennen 0,095 Gr. Wasser, ferner 0,2965 Gr. Kohlensäure und 0,298 Gr. Oxyd. 2 Michungsgewichte Kohlensäure entsprechen 1 Mischungsgewicht wasserfreigedachter Oxalsäure (C_2O_3) d. i. 88 : 72 = 0,2965 Gr. Kohlensäure: 0,2426 Gr. C_2O_3. Aus dem bekannten Mischungsgewicht der Oxalsäure berechnet sich das Mischungsgewicht des Oxydes auf folgende Weise: 0,2426 Gr. C_2O_3 : 0,298 Gr. Oxyd = 72 : 88,44. Nimmt man für Yttererde die Formel Y_2O an, so ergiebt sich hieraus für Yttrium das Mischungsgewicht 36,44, für das weniger reine, oben analysirte das Mischungsgewicht 40,11. Das Mischungsgewicht des Yttriums wurde von Bahr und Bunsen (Ann. Ch. Pharm. 137) zu 30,85, von Delafontaine (Ann. Ch. Pharm. 134) zu 32, von Popp (Ann. Ch. Pharm. 131) zu 34 bestimmt. Die vom Verf. erhaltene Yttererde war aber noch didymhaltig, da ihre Lösungen vor dem Spectroskop die beiden, den Didymlösungen eignen

---

[1]) Berzelius, Trennung der Yttererde von den Ceritoxyden, Lehrbuch Bd. 2.

Absorptionslinien auf 45 im Gelb und auf 64 im Grün zeigten (siehe oben Didymspectrum). Von diesem Didymgehalt rührt offenbar das höhere Mischungsgewicht her, welches sich aus diesen Resultaten berechnet. Die erhaltene Yttererde war ein zartes, hellgelbes Pulver. Ihr Oxalat verglimmte beim Glühen rasch und ähnlich wie das Ceroxalat zu Oxyd. Zur Trennung der Ceritoxyde von Yttererde schlägt Verf. folgenden Weg vor. Nachdem alles Cer, sowie der grösste Theil des Lanthan nach obiger Trennungsmethode entfernt worden ist, werden die Didymoxyde in Salpetersäure gelöst und mit nicht zu concentrirter Natriumsulfatlösung gekocht. Alle Ceritoxyde bilden nämlich mit Natriumsulfat sehr schwerlösliche Doppelsulfate, während das Doppelsalz mit Yttererde viel leichter löslich ist. Sowohl die in Lösung gebliebenen Oxyde, als auch das als Doppelsulfat ausgefällte Didymoxyd werden wiederholt mit Natriumsulfat behandelt und auf diese Weise wird einestheils Didymoxyd, anderntheils Yttererde erhalten. Die Yttererde findet sich, nachdem Lanthan und Didym getrennt sind, nur bei den Didymgliedern und zwar in relativ grösserer Menge bei den *äussersten* Didymgliedern vor, was ihre geringere Affinität beweist. Dieses widerspricht ganz und gar den Popp'schen (Ann. Ch. Pharm. 131) Angaben über eine Trennungsmethode, welche derselbe mit Baryumcarbonat ausgeführt haben will, indem er eine gemischte Lösung von Yttererde und Ceritoxyden mit Baryumcarbonat zusammenstellt. Hierbei soll Yttererde in Lösung bleiben, Didymoxyd und Ceroxyd gefällt werden. Verf. hat diese Trennung mit Baryumcarbonat versucht, fand aber, dass die im Filtrat gebliebenen Oxyde keine andere Zusammensetzung zeigten, als die im Niederschlage befindlichen. Ferner schreibt Popp den Yttererdelösungen ein eigenthümliches Absorptionsspectrum zu, Bunsen und Bahr (Ann. Chem. Pharm. 137) dagegen haben bei Yttererdelösungen kein Spectrum bemerkt. Auch des Verf. Yttererdelösung zeigte, da sie noch didymhaltig war, nur zwei den Didymlösungen eigene Absorptionsstreifen im Gelb und Grün. Die Angaben von Popp sind darnach also gewiss unrichtig.

V. Ueber die Zusammensetzung des Ceroxyds. 1. *Cero-Cerioxyd.* Ueber die Zusammensetzung des Ceroxyds bestehen sehr widersprechende Angaben. Rammelsberg (Pogg. Ann. 108), Bunsen (Ann. Chem. Pharm. 105.), Marignac (J. pr. Chem. 48.) nehmen auf Grund ihrer Untersuchungen an, dass das durch Glühen von Ceroxalat, Cernitrat, Cero-Cerihydroxyd erhaltene Oxyd der Formel Ce_3O_4 entspreche, Hermann (Jour. pr. Chem. 92, 113) dagegen nimmt für das geglühte Ceroxalat und Cero-Cerihydroxyd die Zusammensetzung Ce_2O_3, für das geglühte Cernitrat und das im Sauerstoff geglühte Oxalat dagegen die Zusammensetzung Ce_5O_8 an. Die Methode der Sauerstoffbestimmung ist verschieden bei den genannten Forschern. Rammelsberg verbrannte in acht Versuchen Ceroxalat im Sauerstoffstrome und bestimmte hierbei aus der gefundenen Kohlenstoffmenge die im Oxalat enthaltene Cermenge. Aus

dieser berechneten Cermenge und der erhaltenen Ceroxydmenge ergiebt sich aus der Differenz der Sauerstoffgehalt des Oxydes. Diese acht Versuche ergaben für letzteres 18,2—20,4 Proc. Sauerstoff, während die Formel Ce_3O_4 18,8 Proc., Ce_2O_3 dagegen 23,02 Proc. Sauerstoff verlangt. Bunsen bestimmte den Sauerstoffgehalt jodometrisch. Die Zusammensetzung des geglühten Oxalates berechnete sich nach seinen Bestimmungen in drei Versuchen wie folgt:

	Gefunden:			Berechnet Ce_3O_4:
Ce =	80,99	80,99	80,83 Proc.	81,21 Proc.
O =	19,01	19,01	19,17 „	18,79 „

Hermann bestimmte den Cergehalt des Oxydes, indem er dasselbe in Cerosulfat überführte, als solches wog und aus der bekannten Zusammensetzung des Cerosulfats den Cergehalt berechnete. Aus dem Gewichtsunterschied der angewandten Oxydmenge und der berechneten Cermenge ergab sich der Sauerstoffgehalt des Oxyds. 100 Theile SO_4Ce entsprechen nach seinen Versuchen 61,428—61,628 Theilen Oxyd. Das geglühte Nitrat verliert nach Hermann beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure 8,28 Proc. Sauerstoff, ebenso das im Sauerstoff geglühte Oxyd, beide erhalten daher, wie oben bemerkt, die Formel Ce_5O_8. — Verfasser hat eine Reihe von Versuchen über die Zusammensetzung der auf verschiedene Weise erhaltenen Oxyde gemacht und theilt folgende Resultate mit. Er bestimmte, wie Hermann, den Cergehalt. Die gewogenen Oxyde wurden in einem schiefgelegten, in einem kleinem Sandbade befindlichen Porzellan- oder Platintiegel mit concentrirter reiner Schwefelsäure zersetzt. Nachdem die überschüssige Säure vorsichtig abgeraucht und das gebildete Cero-Cerisulfat trocken geworden war, wurde letzteres über einer kleinen Flamme bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens erhitzt. Hierdurch geht das Cero-Cerisulfat unter Schwefelsäure- und Sauerstoffverlust in Cerosulfat (SO_4Ce) über. Dieses wurde wiederholt erhitzt bis zum constanten Gewicht und aus letzterem der Cergehalt berechnet. Das Cerosulfat wurde in Wasser gelöst, um sicher zu sein, dass alles Oxyd zersetzt war. In einigen Fällen blieb ein geringer Rückstand von noch unzersetztem Ceroxyd, welcher abfiltrirt, gewogen und bei der Berechnung in Abzug gebracht wurde.

Ceroxyd, durch Glühen des Cero-Cerihydroxyds erhalten gab: 80,73; 81,00; 81,68 Proc. Ce. Ceroxyd, durch Glühen des Cernitrates: 81,21; 80,9 Proc. Ce. Ceroxyd durch Glühen des Ceroxalats erhalten: 80,58; 80,83 Proc. Ce.

Die Formel Ce_2O_4 verlangt 81,18 Proc. Ce, die Formel Ce_2O_3 verlangt 79,31 Proc. Ce.

Diese Resultate stimmen mit den von Bunsen, Marignac und Rammelsberg erhaltenen überein. Sie beweisen auf's neue, dass es ein Ce_3O_3 nicht giebt und noch weniger ein Ce_5O_8, als welches Hermann das nach dem Glühen des Nitrats erhaltene Oxyd bestimmt hat.

Verf. beschreibt noch das Verhalten und die Zusammensetzung des im Sauerstoff geglühten Ceroxydes.

a) Geglühtes Ceroxalat wurde eine Stunde lang in einem schwer schmelzbaren Glasrohre im Saustoffstrome der heftigsten Hellrothgluth ausgesetzt und die Sauerstoffbestimmung wie oben ausgeführt. 0,481 Grm. im Sauerstoff geglühtes Oxyd gaben 0,7945 Gr. SO_4Ce entspr. 0,3888 Grm. = 80,83 Proc. Ce. b) Eine andere Oxydmenge wurde eine Stunde lang im Sauerstoffstrome schwach geglüht. 0,605 Grm. Oxyd gaben 0,998 Grm. SO_4Ce entspr. 0,4884 Grm. = 80,79 Proc. Ce. Auch Rammelsberg hat das Oxyd im Sauerstoff geglüht und stellt dafür die Formel $Ce_{12}O_{17}$ auf, sagt aber selbst, dass es wohl keine bestimmte Verbindung sei. Ein Cersuperoxydul, Ce_5O_8, wird also weder aus dem Nitrat, noch durch Glühen des Oxyds im Sauerstoff erhalten.

2. *Cero-Cerihydroxyd.* Rammelsberg (Pogg. Ann. 108) bestimmte den Wassergehalt des Cero-Cerihyroxyds, welches er durch Zersetzung des basischen Cero-Cerisulfats mit Kaliumhydroxyd und Behandeln mit Chlor erhalten hatte. Er stellte dafür die Formel Ce_3O_4, $3H_2O$ auf. Verf. hat den Wassergehalt des Hydroxyds auch bestimmt und gleiche Zusammensetzung gefunden. Reines basisches Cero-Cerisulfat wurde durch Kochen mit Aetzammoniak in Cero-Cerihydroxyd übergeführt, dieses abfiltrirt, mit heissem, ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und noch nass unter eine gut schliessende Glocke mit Schwefelsäure und Aetzkalk zusammengestellt und getrocknet. Das Cero-Cerihydroxyd nimmt bekanntlich an der Luft leicht Kohlensäure auf, deshalb obige Vorsichtsmassregeln. Von dem so erhaltenen Hydroxyd, welches getrocknet gelblich-weisse Stücke bildete, wurden folgende Wasserbestimmungen gemacht, einmal direct durch Glühen, dann indirect durch Ueberführen in SO_4Ce. 1. Durch Glühen wurden 14,13; 13,9; 13,98 Proc. H_2O gefunden. 2. 0,444 Grm. Cero-Cerihydroxyd gaben 0,624 Grm. SO_4Ce, welche entsprechen 0,377 Grm. Ce_3O_4. Die Differenz zwischen letzterem und der angewandten Substanz giebt den Wassergehalt = 0,067 Grm. = 15,1 Proc. H_2O. Diese Resultate entsprechen der von Rammelsberg gefundenen Formel $Ce_3O_4, 3H_2O$, welche 13,7 Proc. H_2O verlangt.

VI. Ueber den Wassergehalt des Ceroxalats. Der Wassergehalt ist von verschiedenen Forschern verschieden bestimmt worden. Rammelsberg (Pogg. Ann. 108, 44) hat das "sorgfältig getrocknete" Ceroxalat als $C_2O_4Ce + 3H_2O$ bestimmt, Kjerulf (Ann. Chem. Pharm. 87, 12) stellt dafür die Formel $C_2O_4Ce + H_2O$ auf, doch haben beide Forscher nicht erwähnt, bei welchen Temperaturen sie das Oxalat getrocknet haben. Gibbs (Diese Zeitschr. N. F. 1, 15) hält die bei 100° getrockneten gemischten Oxalate von Cer, Lanthan und Didym nach der Formel $C_2O_4Ce + 3H_2O$ zusammengesetzt und benutzt diese Formel bei quantitativen Cerbestimmungen. Verf. hat gefunden, dass das lufttrockne Ceroxalat $4H_2O$ enthält, bei 100° aber

drei Mischungsgewichte Wasser verliert, während das letzte Mischungsgewicht Wasser erst bei höherer Temperatur weggeht. Ueber Schwefelsäure verliert das lufttrockene Oxalat bis zu 3 Proc. Wasser. Bei einem Versuche, das Wasser aus dem Verlust beim Trocknen im Luftbade zu bestimmen, fand sich, dass das letzte Wasser nicht ohne Zersetzung des Salzes weggeht, indem bei einer Temperatur von 180° das Oxalat eine dunklere Färbung annimmt. Aus diesen Versuchen folgt, dass das lufttrockne Oxalat $4H_2O$, das bei 100° getrocknete Oxalat dagegen nur $1H_2O$ enthält. Es entspricht also ganz dem Didymoxalat, welches auch lufttrocken $4H_2O$, bei 100° getrocknet $1H_2O$ enthält.

VII. Ueber die Zusammensetzung des Cero-Cerisulfats. Die Lösung wurde über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle hatten sich in traubigen, aus concentrisch krystallisirten Kugeln bestehenden Massen abgeschieden und wurden auf einem porösen Stein von der anhängenden Mutterlauge befreit und getrocknet. Sie waren anfangs braun, beim Trocknen an der Luft wurden sie gelb. Das bis zum constanten Gewicht an der Luft getrocknete Salz wurde auf folgende Weise analysirt. Bei einer Partie wurde das bei 100° weggehende Wasser durch Trocknen im Luftbade bestimmt, das so getrocknete Salz gelöst, das Cer als Ceroxalat ausgefällt und dieses in Ce_3O_4 durch Glühen übergeführt. Im Filtrat wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt, und zwar wurde das erhaltene Baryumsulfat stark geglüht mit Salzsäure behandelt, um das etwa mitgefallene Baryumoxalat zu entfernen und hierauf erst gewogen. In einem andern Versuche wurde das ganze Wasser durch Erhitzen des Salzes in einem Verbrennungsrohre mit vorgelegtem Bleichromat durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohr bestimmt. Das in einem Platinschiffchen befindliche Cero-Cerisulfat ging hierbei unter Sauerstoff- und Schwefelsäureverlust in weisses Cerosulfat über und konnte, da durchaus nichts verloren worden war, als solches gewogen und daraus der Cergehalt berechnet werden. Aus den gefundenen Resultaten berechnet sich das Salz einer Di-Schwefelsäure, in welchem die Basis Ce_3O_4 ist: $S_4O_{16}Ce_3 + 14H_2O = (SO_4)\overset{IIII}{Ce_2}\overset{II}{Ce} + 14H_2O$.

VIII. Ueber die basischen Salze des Cers. 1. Basisches Cero-Cerisulfat. Verf. hat ebenfalls dieses basische Salz dargestellt und analysirt. Eine concentrirte neutrale Cero-Cerisulfatlösung (durch Lösen des Oxyds in concentrirter Schwefelsäure erhalten) wurde mit viel heissem Wasser zersetzt, das entstandene flockige basische Salz absitzen gelassen, die darüber stehende Flüssigkeit decantirt, das Salz auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Mit heissem Wasser zersetzt sich nämlich das basische Cero-Cerisulfat, wie Verf. weiter unten zeigen wird. Es wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und trocknete über Schwefelsäure zu rothgelben, bernsteinähnlichen, durchscheinenden Stücken ein, die sehr spröde waren und auf dem Bruche starken Wachsglanz zeigten. Das über Schwefelsäure

bis zum constanten Gewicht getrocknete und feingeriebene Salz wurde durch Kochen mit Aetzammoniak in Cero-Cerihydroxyd verwandelt, letzteres geglüht, als Ce_3O_4 gewogen und hieraus der Cergehalt berechnet. Im Filtrat wurde die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt, der Wassergehalt wurde entweder durch Erhitzen des Salzes oder durch den Verlust gefunden. Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel $SO_6HCe_2 + 2H_2O$.

Beim Auswaschen des basischen Cero-Cerisulfats mit *heissem* Wasser bemerkte Verf., dass lange nachdem das Waschwasser keine Reactionen mehr auf Zusatz von Oxalsäure oder Ammoniak gab, auf Zusatz von Chlorbaryum Baryumsulfat gefällt wurde. Er schloss daraus, dass sich das Salz beim Auswaschen mit heissem Wasser zersetzt, indem es seine Schwefelsäure verliert. Eine vierzehn Tage lang mit heissem Wasser ausgewaschene Menge gab immer noch im Waschwasser Schwefelsäurereactionen.

Eine hiervon getrocknete Probe wurde analysirt und gab noch 7,3 Proc. Schwefel, hatte also durch Auswaschen 1,5—1,7 Proc. Schwefel verloren. Vollkommner und schneller gelang die Zersetzung des basischen Sulfats durch wiederholtes Auskochen mit immer neuen Mengen Wassers. Eine Menge wurde analysirt und enthielt nun nur noch 1,5 Proc. Schwefel, sie hatte also beim Auskochen fast alle Schwefelsäure verloren.

2. *Basisches Cero-Cerinitrat.* Giesst man eine concentrirte Lösung von Cero-Cerinitrat in viel heisses, salpetersäurehaltiges Wasser aus, so scheidet sich bekanntlich ein weissgelbes, flockiges basisches Nitrat ab. Dieses Verhalten des Cero-Cerinitrats ist schon zur Darstellung reiner Cerverbindungen benutzt worden. Das basische Nitrat ist in reinem Wasser leicht löslich, dagegen unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. Es trocknet über Schwefelsäure zu amorphen, undurchsichtigen, hellgelben Stücken ein. Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt. Um das Salz von der etwa anhängenden, vom Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser herrührenden Salpetersäure zu befreien, wurde es bei 110° getrocknet. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde es durch Kochen mit einer Lösung von Baryumhydroxyd zersetzt, im Filtrat, welches durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit war, das gebildete Baryumnitrat durch Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Um zu vermeiden, dass durch übergerissene Salzsäure die Salpetersäurebestimmung zu hoch ausfiele, schaltete man nach dem gewöhnlichen Kohlensäurewaschapparat noch einen mit doppeltkohlensaurem Natron gefüllten Cylinder ein. Behufs der Cerbestimmung wurde das Salz einfach geglüht, dadurch in Ce_3O_4 übergeführt, als solches gewogen und daraus das Cer berechnet. Zur Wasserbestimmung wurde das bei 110° getrocknete Salz in einem Verbrennungsrohr mit vorgelegter stark erhitzter Kupferspirale geglüht und das freiwerdende Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Aus diesen drei Bestimmungen

berechnet sich ein Salz der Perhydroxy-Salpetersäure von der Zusammensetzung: NO_8HCe_4.

3. Basisches Cero-Ceriacetat. Der bei der zuerst beschriebenen Popp'schen Trennungsmethode erhaltene cerhaltige, nass hellgelbe Niederschlag ist im Wasser leicht löslich, unlöslich dagegen in einer verdünnten Natriumacetatlösung und trocknet über Schwefelsäure zu rothbraunen, durchscheinenden, auf dem Bruche starken Wachsglanz zeigenden Stücken ein, die ein schwefelgelbes Pulver geben. Getrocknet ist er weniger leicht in Wasser löslich und kann dann leicht von dem vom Auswaschen anhängenden Natriumacetat befreit werden. Eine auf solche Weise gereinigte Probe gab mit Schwefelsäure allein schon, sowie auch auf Zusatz von Alkohol die gewöhnlichen Essigsäurereactionen, woraus hervorgeht, dass er nicht aus Cersuperoxydhydrat, wie Popp angiebt, noch aus Cero-Cerihydroxyd besteht, sondern vielmehr aus einem basischen Acetat. Um die quantitative Zusammensetzung dieses basischen Salzes zu bestimmen, wurde aus einer reinen Cero-Cerinitratlösung durch Kochen mit Natriumacetat, Abfiltriren auf dem Wasserbadtrichter, Auswaschen mit heisser verdünnter Natriumacetatlösung eine Partie desselben dargestellt. Nachdem das Salz über Schwefelsäure getrocknet worden war, wurde das Pulver mit wenig Wasser behandelt und das anhängende Natriumacetet auf diese Weise entfernt. Das so gereinigte Salz wurde wieder über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und, wie folgt, analysirt. Es wurde im Platinschiffchen in einem sorgfältig ausgetrockneten Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsproducte in den bei organischen Elementaranalysen gebräuchlichen Apparaten aufgefangen. Um sicher zu sein, dass alle Essigsäure zu Kohlensäure verbrannt wurde, wurde überdies noch eine mehrere Zoll lange Schicht Kupferoxyd vorgelegt und während der Verbrennung stark geglüht. Der im Platinschiffchen bleibende Rückstand wurde als Ce_3O_4 gewogen und daraus der Cergehalt berechnet. Da das Salz beim Verbrennen sich weder aufblähte, noch verspritzte, das Ein- und Ausnehmen des Platinschiffchens mit Sorgfalt geschah, so war auch die Cerbestimmung durchaus correct. Aus den Bestimmungen folgt die Zusammensetzung: $C_4H_7Ce_5O_{10}$.

IX. Elektrolytische Versuche. Bei allen diesen Versuchen wurde eine Batterie von drei Bunsen'schen Zink-Kohlen-Elementen angewandt.
1. Electrolyse einer concentrirten Cerchlorürlösung. Am $+$Pol wurde Chlor frei, am $-$Pol setzte sich Cero-Cerihydroxyd ab.

2. Electrolyse von geschmolzenem Cerochlorid. Die Darstellung des Cerchlorürs ist analog der des Chlormagnesiums. Das in einem kleinen Porzellantiegel über dem Gebläse schmelzende Cerchlorür wurde auf folgende Weise zersetzt. Am $-$Pol schied sich eine kleine Menge metallisches Cer als schwarzgraues Pulver ab. Ausserdem bildeten sich vom letztern Pol ab röthlich-silberweisse Blättchen, welche mit Schwefelsäure übergossen Chlorwasserstoff entwickelten und beim Glühen reines Ce_3O_4 gaben. Jedenfalls sind diese Blättchen

identisch mit dem von Wöhler bei Darstellung von Cerium erhaltenen Ceroxychlorür. Auch hinterliessen sie beim Lösen in Säure eine kleine Menge Kieselsäure, welche wohl aus dem Platintiegel stammte, da er an der Stelle, wo die Platinelektrode aufsass, merklich angegriffen war. Bei der Behandlung der ganzen nach der Elektrolyse erhaltenen Masse mit Wasser entwickelte sich ein sehr übelriechendes Gas. Am + Pol, welcher aus einem Stückchen Gaskohle bestand, entwickelte sich Chlorwasserstoff, durch den charakteristischen stechenden Geruch erkennbar. Die Bildung von Salzsäure erklärt sich aus der Einwirkung der Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre, welche letztere hier reich an Wasser durch die reichliche Gasverbrennung wird. Ausser den schon erwähnten Zersetzungsproducten wurde eine grosse Menge Ce_3O_4 erhalten, welche Thatsache für die leichte Zersetzbarkeit des Cerchlorürs beim Schmelzen an der Luft durch die Feuchtigkeit derselben spricht. *3. Electrolyse von concentrirter Cerosulfatlösung.* Beim Durchgang des Stromes durch eine *saure* Lösung färbte sich momentan die Lösung vom + Pol aus gelb, indem sich durch Oxydation Cero-Cerisulfat bildete. Am — Pol schied sich ausser einer kleinen Menge metallischen Cers, das als ein schwarzer Anflug am Platindraht erschien, eine flockige Masse ab, welche zuerst wachsartig-plastisch und bei längerem Zusammenstehen mit der Flüssigkeit krystallinisch wurde. Dieses war ein basisches Sulfat. Derselbe Vorgang fand bei Anwendung einer *neutralen* Lösung statt, nur dass hier die Oxydation und Abscheidung des basischen Sulfates durch die geringere Leitungsfähigkeit der neutralen Lösung anfangs langsamer erfolgte. Erst, nachdem Säure frei geworden, wurde der Zersetzungsprozess beschleunigt. Das flockig ausgeschiedene basische Salz geht bald zu einer wachsartigen, plastischen Masse zusammen, welche beim Zusammenstehen mit der Mutterlauge zu einem gelben, krystalinischen Pulver zerfällt. Letzteres trocknet aber wieder gleich dem durch Zersetzung des Cero-Cerisulfats mit Wasser erhaltenen basischen Sulfat zu dunkelgelben, amorphen, glänzenden Stücken ein, welche, mit Wasser zusammengebracht, wieder, jedenfalls unter Wasseraufnahme, zu einem krystallinischen Pulver werden. Die Analyse dieses über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurde in der bekannten Weise ausgeführt und ergab die schon bekannte Zusammensetzung: $SO_6HCe_2 + 2H_2O$ des auf andere Weise erhaltenen. *4. Electrolyse von neutraler Ceronitratlösung.* Die Lösung blieb farblos, am — Pol schied sich eine bräunlichgelbe, missfarbige Masse ab. Zugleich entwickelte sich Ammoniak, so dass die Lösung nach Beendigung der Operation stark ammoniakalisch reagirte. Die Mutterlauge enthielt keine Spur von Cer mehr, dieses war vollständig durch das entstandene Ammoniak ausgeschieden. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und hinterliess eine entsprechende Menge Ammoniumsalz. Dieselben Reactionen treten bei einer *sauren* Nitratlösung ein. *5. Electrolyse einer basischen Cero-Ceriacetatlösung.* Eine wässrige Lösung von dem oben beschriebenen basischen Cero-Ceriacetat gab

bei der Electrolyse ebenfalls ein basisches Acetat, welches zu braunrothen, amorphen Stücken eintrocknete und die gewöhnlichen Essigsäurereactionen gab. [1])

Ueber die Oxydationsproducte des Picolins.

Von James Dewar.

(Royal Soc. of Edinb. Chem. News 23, 38.)

Ein Gemisch von 150 Grm. übermangansaurem Kali, $1^1/_2$ Liter Wasser und 25 Grm. Picolin wurde in einem geräumigen Kolben am aufwärts gerichteten Kühler bis nahezu zum Sieden erhitzt. Es trat trat plötzlich Reaction ein, bei der so viele Wärme frei wurde, dass die äussere Wärmequelle entfernt werden musste. Nach einer halben Stunde war die Reduktion des Mangansalzes beendigt. Die erkaltete stark alkalische Lösung wurde durch Filtration von dem Manganoxyd getrennt, durch Destillation freie Basen entfernt, dann auf 200 Cc. eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit durch die Ausscheidung langer weisser Nadeln einer neuen Säure in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Bei der Reaction wurde ein Theil des Picolins vollständig verbrannt, ein anderer Theil blieb unangegriffen und ausser der neuen Säure, waren Ammoniak, Oxalsäure, eine geringe Menge von Salpetersäure und Essigsäure entstanden.

Dicarbopyridensäure $C_5H_3N\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$. Die auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure erhaltene krystallinische Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und dadurch in vollständig farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern erhalten. Die Analyse ergab die obige Formel und die Untersuchung des Ammonium- und Silbersalzes zeigte, dass die Säure zweibasisch ist. Sie steht zu dem Pyridin wie die Phtalsäure zum Benzol. Die bei einer Temperatur von ungefähr 210^0 geschmolzene Säure schäumt auf, entwickelt Kohlensäure und den charakteristischen Geruch der Basen dieser Reihe. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird sie leicht zersetzt und giebt eine Base ab, die unzweifelhaft Pyridin ist.

Das neutrale Ammoniumsalz der Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, das saure schwerer und kann leicht in feinen seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Die Salze mit Quecksilber, Kupfer, Cadmium und Zink sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Baryum- und Calciumsalz sind auch löslich und krystallisiren in kleinen prismatischen Nadeln. Das Silbersalz $C_7H_3NO_4Ag_2$ ist ein weisser,

---

[1]) Den in dieser Abhandlung ausgeführten Berechnungen liegen die in Geuther's Lehrbuch der Chemie gegebenen Mischungsgewichte zu Grunde.



auch in siedendem Wasser unlöslicher Niederschlag, auf welchen das Licht nicht merklich einwirkt.

Gleichzeitig mit der Dicarbopyridensäure entsteht noch eine andere Säure von höherem Moleculargewicht, welche bei 220° noch fest bleibt. Der Verf. hat diese bis jetzt noch nicht näher untersuchen können.

Zum Schluss bespricht der Verf. die Constitution des Pyridins. Er ist der Ansicht, dass dieses in derselben Weise wie das Benzol constituirt sei und nur anstatt der einen Gruppe CH ein dreiwerthiges Stickstoffatom enthalte:

```
     HC == CH              HC == N
    /        \            /       \
  HC          CH        HC         CH
    \\       //           \\      //
     HC -- CH              HC -- CH
      Benzol.               Pyridin.
```

Die Homologen des Pyridins stehen zu ihm in derselben Beziehung wie Toluol u. s. w. zum Benzol, das Chinolin wie das Naphtalin zum Benzol; die beiden isomeren Lutidine sind als Dimethyl- und Aethyl-Pyridin aufzufassen. Die Dicarbopyridensäure ist die Phtalsäure des Pyridins. Als eine einbasische Säure dieser Gruppe, als Monocarbopyridensäure betrachtet der Verf. die von Huber (Ann. Ch. Pharm. 141, 271) durch Oxydation des Nicotins erhaltene Säure $C_6H_5NO_2$. Die Beziehungen, in welchen diese Körper zu einander stehen, drückt der Verf. durch die folgende Zusammenstellung aus:

C_2H_2	C_6H_4	C_6H_4	C_2H_2	C_5H_3N	C_2H_2	C_6H_4
C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	NCH	C_2H_2	NH	NH
C_2H_2	C_2H_2	C_6H_4	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2	C_2H_2
Benzol.	Naphtalin.	Anthracen.	Pyridin.	Chinolin.	Pyrrol.	Indol.

Vorläufige Mittheilung über ein krystallisirtes Xylol (Dimethylbenzol).[1]

Von Paul Jannasch.

Die Entdeckung des krystallisirten Monobromtoluols durch Hübner und Wallach liess eine Revision der von Fittig in's Leben gerufenen Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe als höchst wünschenswerth erscheinen. Die Untersuchung eines Trimethylbenzols, aus einer chemisch reinen Grundverbindung, schien mir durch die

---

1) Stets darauf hingewiesen, dass man nur durch krystallisirte Verbindungen mit Sicherheit aus Gemischen isomerer Verbindungen reine Körper erhalten kann, hielt ich eine Ueberarbeitung des Aufbau's aromatischer Kohlenwasserstoffe, nun vom krystallisirten Bromtoluol aus, für dringend nöthig. Da jetzt Dr. Jannasch durch seine überaus sorgfältige Untersuchung in dieser Richtung zu der hier angeführten überraschenden Thatsache gelangt ist, so durfte ich nicht länger unterlassen, gemeinsam mit

scharf ausgeprägte, ungewöhnliche Eigenschaft des bisher untersuchten Trimethylbenzols, bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zwei wohlcharakterisirte einbasische Säuren zu liefern, als ganz besonders geeignet, die Anschauungen über den Ursprung dieser isomeren Verbindungen genauer aufzuklären und thatsächlicher zu begründen.[1])

Zu diesem Zwecke musste zunächst ein sicher chemisch reines Dimethylbenzol dargestellt werden. Daher stellte ich Dimethylbenzol aus ganz reinem krystallisirtem Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium dar und machte dabei die höchst merkwürdige und auffällige Beobachtung der Ausscheidung von Krystallen aus den zwischen 135—137° übergehenden Destillaten. Ein einfaches Abkühlen der Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs mit Wasser genügte jetzt, um eine nahezu vollständige Erstarrung derselben zu einer klaren Krystallmasse zu erzielen. Die Krystallmassen wurden nun in eine Kältemischung gebracht, eine geringe Menge vorhandener Flüssigkeit abgegossen und der erhaltene zerkleinerte Krystallkuchen so lange zwischen Fliesspapier gepresst bis dieses keine Flecken mehr erhielt.

Die noch einige Stunden über Schwefelsäure getrockneten Krystalle siedeten constant bei 136°, schmolzen sofort bei 15° und besassen nach folgender Verbrennung die Zusammensetzung C_8H_{10}. Angew. Menge = 0,4165 Grm. gaben CO_2 = 1,3825 und H_2O = 0,3525. d. h. C = 90,51 Proc.; H = 9,41 Proc.; berechnet: C = 90,56 Proc.; H = 9,43 Proc.

Weitere Mittheilungen über dieses feste Dimethylbenzol und seine Derivate werde ich bald folgen lassen und bemerke nur noch, dass das feste Xylol aus einer kleinen Menge flüssiger Beimengung des Rohproductes in ungewöhnlich grossen, regelmässigen, prächtigen, dem monoklinen Systeme angehörigen Krystallsäulen sich abscheidet. Es versteht sich von selbst, dass ich dies krystallisirte Xylol zum Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzen werde.

Göttingen, März 1871.

Ueber die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl. Von W. D. Herman. — Der Verf. ist zu dem Resultat gelangt, dass die einfachste und genaueste Methode die ist, den Stahl direct als Feile in einem Strom von trocknem Sauerstoff zu verbrennen. Er wendet eine Platinröhre an, deren hinterer Theil mit gekörntem Kupferoxyd gefüllt ist und in deren vorderen Theil die abgewogene Menge Stahlfeile (1—2½ Gr.) in einem Platinschiffchen eingeführt wird. Sonst wird genau wie bei der Elementaranalyse verfahren, nur leitet der Verf. die gebildete Kohlensäure zuerst durch eine Röhre mit Bleisuperoxyd, um etwas schweflige Säure, die aus dem Schwefel des Stahls entstanden sein kann, zurückzuhalten. Es ist gut, nicht zu starke Hitze und keinen zu raschen Strom von Sauerstoff anzuwenden. (Chem. Soc. J. 8, 375.)

Dr. Jannasch das krystallisirte Bromtoluol in Toluol zurückzuführen. Diese Entbromung erfolgt aber langsam, daher sie noch nicht vollendet werden konnte. (Hübner.)

1) s. meine vorl. Notiz. Diese Zeitschrift N. F. 6, 449.

Ueber einige neue Abkömmlinge aromatischer Amidosäuren. Von Peter Griess. — Für die durch Erhitzen auf 200° aus Uramidobenzoesäure erhaltene Säure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ (vergl. diese Zeitschr. N. F. 6, 650) nennt Verf. Carboxamidobenzoesäure, er denkt sich dieselbe in folgender Weise constituirt: $\begin{matrix} C_7H_5N\left\{\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right. O_2 \\ C_7H_5N\left\{H\right. O_2 \end{matrix}$. Die Uramidobenzoesäure ist ein vollständiges Analogon des Phenylharnstoffs. Verf. hat nun diese Carboxamidoverbindungen von einigen anderen aromatischen Säuren dargestellt. Harnstoff und Amidosalicylsäure verbinden sich zu einer in weissen Blättern krystallisirenden Säure $C_8H_8N_2O_4$, Griess nennt dieselbe Uramidosalicylsäure. Durch Erhitzen auf 200° wird auch diese Verbindung gespalten in Harnstoff und eine Carboxamidosäure: $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CO.H_4N_2$. Die so erhaltene Carboxamidosalicylsäure ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Aus ihrer Lösung in Ammoniak wird sie in Form von mikroskopischen Nadeln durch Salzsäure gefällt. Carboxamidohippursäure: $\begin{matrix} C_7H_4N\left\{\begin{matrix}H\\CO\end{matrix}\right. O_2 . C_2H_2(NH_2)O \\ C_7H_4N\left\{H\right. O_2 \quad C_2H_2(NH_2)O \end{matrix}$ bekommt man in kleinen Mengen beim Zusammenschmelzen von Harnstoff und Amidohippursäure. Sie löst sich in heissem Wasser und krystallisirt aus der Lösung in sechsseitigen Tafeln. Ihr in weissen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz hat die Zusammensetzung: $C_{19}H_{16}N_4O_7.Ba$. Das Hauptproduct bei der Einwirkung von Harnstoff auf Amidohippursäure ist immer Uramidohippursäure $C_{10}H_{11}N_3O_4$, eine in Wasser leicht lösliche, in weissen Warzen krystallisirende Verbindung. Das Silbersalz dieser Säure, ein weisser krystallinischer Niederschlag, entspricht der Formel: $C_{10}H_{10}N_3O_4.Ag$. Die Uramidohippursäure giebt beim Erhitzen auf 200° keine Carboxamidosäure. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser zerfällt sie nach der Gleichung: $C_{10}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_5NO_2$ in Uramidobenzoesäure und Glycocoll. (J. pr. Chem. N. F. 1, 233.)

Ueber einige Derivate des Anthracens. Von W. H. Perkin. — *Dichloranthracen* $C_{14}H_8Cl_2$. Für die Darstellung dieses von Graebe schon beschriebenen Körpers findet der Verf. es praktisch, Chlorgas über Benzol zu leiten, welches ungefähr 1/5 seines Gewichts gereinigtes käufliches Anthracen suspendirt enthält, bis die Mischung zu einem Krystallbrei wird. Die Masse wird dann durch Leinen filtrirt abgepresst, gut mit kaltem Benzol gewaschen, getrocknet und durch Destillation und 2—3maliges Umkrystallisiren aus Benzol weiter gereinigt. So wird es in goldgelben Nadeln erhalten, die leicht und schön sublimiren. Aus seiner siedenden Lösung in Benzol scheidet sich auf Zusatz einer eben solchen Lösung von Pikrinsäure beim Erkalten eine Pikrinsäure-Verbindung $C_{14}H_8Cl_2.C_6H_3(NO_2)_3O$ in kleinen lebhaft rothen Krystallen ab. — Das nach Graebe's Angaben bereitete Dibromanthracen liefert eine ähnliche Verbindung mit Pikrinsäure.

Dichloranthracendisulfosäure $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. 1 Th. Dichloranthracen wird mit ungefähr 5 Th. rauchender Schwefelsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es löst sich mit schön grüner Farbe auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde so lange mit kohlensaurem Baryum behandelt bis alle Schwefelsäure neutralisirt war, dann filtrirt und eingedampft. Die reine Säure bildet kleine orangegelbe Krystalle, sie ist leicht löslich in Wasser, wird daraus aber durch Zusatz einer kleinen Menge von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt. Verdünnte Lösungen der Säure und ihrer Salze zeigen blaue Fluorescenz.

Das *Natriumsalz* $C_{14}H_6Cl_2(SO_3Na)_2$ bildet kleine orangerothe, leicht lösliche Krystalle. Bei 150° getrocknet ist es wasserfrei. Das *Baryumsalz* $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Ba$ entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Natriumsalzes als ein schön canariengelber, in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag. Das *Strontiumsalz* $C_{14}H_6Cl_2(SO_3)_2Sr$ bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Krusten. Das *Calciumsalz* ist gelb und leicht löslich.

Dibromanthracendisulfosäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$ wird wie die gechlorte Säure erhalten. Sie ist krystallinisch und ihre verdünnten Lösungen eben so wie die ihrer Salze zeigen gleichfalls Fluorescenz.

Das *Natriumsalz* $C_{14}H_6Br_2(SO_3Na)_2$ krystallisirt in gelben, leicht löslichen mikroskopischen Nadeln. Das *Baryumsalz* ist ein gelber unlöslicher Niederschlag.

Werden diese Sulfosäuren der Einwirkung oxydirender Agentien unterworfen, so tauschen sie das Chlor oder Brom gegen Sauerstoff aus und werden in Anthrachinondisulfosäure verwandelt.

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} + O_2 = C_{14}H_6(O''_2)\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} + 2\,Cl$$

Dasselbe geschieht, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt.

$$C_{14}H_6Cl_2\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} + SO_4H_2 = C_{14}H_6(O''_2)\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases} + 2\,ClH + SO_2$$

Das *Baryumsalz* der so bereiteten Anthrachinondisulfosäure wird, ob gleiches in Wasser leichter löslich ist als die Baryumsalze der gechlorten und gebromten Sulfosäuren, doch wie diese aus einer heissen nicht zu verdünnten Lösung selbst bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure gefällt.

(Chem. Soc. J. 9, 13.)

Ueber die Behandlung gallertartiger Niederschläge. Von Thomas M. Chatard. — Der Verf. empfiehlt, wenn man bei quantitativen Bestimmungen sehr voluminöse Niederschläge, wie z. B. Chromoxyd, Eisenoxyd, kohlensaures Nickel u. s. w. erhält, die sich schlecht absetzen und bei deren Filtration selbst die Methode von Bunsen zuweilen nicht befriedigend ist, immer das Ganze im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten und die Masse mit einem Glasstab so lange umzurühren, bis man ein völlig trocknes Pulver erhalten hat, dann wieder mit Wasser zu behandeln und zu filtriren. Die oben erwähnten Niederschläge ergaben bei dieser Behandlung sehr genaue Resultate. Bei kohlensaurem Kobalt ist jedoch die Methode nicht zu empfehlen, weil es nicht möglich ist, nachher die Alkalisalze vollständig durch Waschen zu entfernen.

(Chem. News 22, 246.)

Ueber die Löslichkeit der Alkali-Oxalate in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Von W. R. Nichols. — Die Resultate, zu welchen der Verf. gelangt ist, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Temperatur	In 100 Th. gesättigter Lösung sind	100 Th. Wasser lösen	1 Th. Salz löst sich in
Oxalsäure	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$	14°,5	8,73	9,56	10,46
Neutr. oxalsaures Natrium	$C_2O_4Na_2$	13°	3,06	3,16	31,60
Saures oxalsaures Natrium	$C_2O_4HNa + H_2O$	10°	1,45	1,48	67,57
Neutr. oxalsaures Kalium	$C_2O_4K_2 + H_2O$	16°	24,81	32,99	3,03
Saures oxalsaures Kalium	$C_2O_4HK + \frac{1}{2}H_2O$	8°	3,68	3,82	26,21
Sogen. 4fach saures oxals. Kal.	$C_2O_4HK + C_2H_2O_4 + 2H_2O$	13°	1,78	1,81	55,25
Neutr. oxalsaures Ammon	$C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$	15°	4,05	4,22	23,69
Saures oxalsaures Ammon	$C_2O_4H(NH_4) + \frac{1}{2}H_2O$	11°,5	5,80	6,26	15,97
Sogen. 4fach saur. oxals. Amm.	$C_2O_4H(NH_4) + C_2H_2O_4 + 2H_2O$	7°,75	2,46	2,52	39,68

(Wittstein Vierteljahresschr. 19, 559.)

Zur chemischen Erkennung der Zeugfarben. Von W. Stein. — *II. Die rothen Farben.* Wie früher (diese Zeitschr. N. F. 6, 125) für die Unterscheidung der blauen Farbstoffe, so giebt Verf. hier einen Weg an,

nach dem man die Natur einer rothen Farbe auf Zeug erkennen kann. Berücksichtigt wurden Anilinroth (Fuchsin, Magenta etc.), Phenylroth, (Corallin), Krapproth, Cochenille, das Roth von Lakdyl, Kermes, Fernambuk, Santel, Saflor, Orseille und Aloë. — Die Aloëfarbe unterscheidet sich von allen anderen durch die blaugrüne Farbe, die sie beim Erwärmen mit Schwefelammonium annimmt. Durch schwefelsaure Thonerde lassen sich die übrigen Farben weiter trennen. Man kocht mit schwefelsaurer Thonerde.

1. Die Flüssigkeit färbt sich roth mit goldgrünem Reflex — *Krappfarben*.
2. Die Flüssigkeit färbt sich roth ohne Reflex, man fügt saures schwefligsaures Natron zu.

a) Gebleicht werden dadurch: Fernambuk, Santel, Anilinroth, Corallin, Saflor.

Man kockt mit 80 procentigem Weingeist, färbt sich die Flüssigkeit dabei blauroth, so ist *Anilin*, wird sie gelbroth, so ist *Santelroth* vorhanden. Färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen mit dem wässrigen Weingeist nicht oder nur schwach, so erwärmt man mit Kalkwasser. Wird dieses nicht gefärbt, so hatte man *Saflor*, färbt es sich roth, so ist Fernambuk oder Corallin vorhanden. Diese beiden werden endlich von einander unterschieden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Wird dabei der Stoff orangeroth gefärbt, so hat man *Fernambuk*, färbt er sich gelb unter merklicher Entfärbung, so hat man *Corallin*.

b) Die Farbe wird durch saures schwefligsaures Natron nicht gebleicht.

Auch dann kocht man zunächst mit 80 procentigem Weingeist. Wird derselbe roth, so ist *Orseille* vorhanden. Färbt er sich nicht, so erwärmt man mit Barytwasser. Färbt sich dieses nicht, so ist *Lakdyl* zur Färbung benutzt, färbt es sich aber, so war Cochenille oder Kermes vorhanden. Diese beiden sind noch durch Kalkwasser zu unterscheiden. *Kermes* wird auf dem Stoffe von Kalkwasser braunroth, *Cochenille* wird violett gefärbt.

(Polyt. Centralbl. 1870. 616.)

III. Die gelben Farben. Verf. giebt einen Weg an, auf dem man mit chemischen Reagentien die gelben Farben, die mit Orlean, Curcuma, Anilin, Pikrinsäure, Naphtalin, Krapp, Gelbholz, Fisetholz, Wau, Quercitron, Flavin und Rhomnusbeeren hergestellt sind, von einander unterscheiden kann. Man erwärme zunächst den Stoff mit Weingeist oder Wasser und einigen Tropfen neutralen Eisenchlorids. A. Bleibt die Farbe unverändert, so war die gelbe Farbe mit Orlean, oder Curcuma oder Anilin oder Pikrinsäure oder Naphtalin hergestellt. In diesem Falle bringt man einen Tropfen englische Schwefelsäure auf den Stoff. Wird dadurch ein blaugrüner Fleck erzeugt, so ist *Orlean* vorhanden. Wird der Fleck braun, rothbrau, roth, so sind *Curcuma*, Anilin, Pikrinsäure oder Naphtalin angewandt. Man übergiesst dann die Probe mit einer salzsauren weingeistigen Auflösung von Borsäure. Färbt sich dadurch die Flüssigkeit intensiv rosa, der Stoff ebenso, so ist *Curcuma* vorhanden, auf Zusatz eines gleichen Volums Wasser wird Flüssigkeit und Stoff röthlich gelb. Färbt sich durch die Borsäure die Flüssigkeit schwach rosa, der Stoff violett, so ist *Anilingelb* nachgewiesen, auf Zusatz eines gleichen Volums Wasser wird die Flüssigkeit intensiver rosa, der Stoff carmoisin. Färbt sich durch die Borsäure weder Stoff noch Flüssigkeit anders, so ist die gelbe Farbe durch Pikrinsäure oder Naphtalin hervorgebracht. Erwärmt man dann den Stoff mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer und wäscht aus, so ist der Stoff blaugrün gefärbt wenn *Pikrinsäure*, olivengrün wenn *Naphtalingelb* vorhanden war. B. Wird durch das Eisenchlorid die Farbe des Stoffes dunkler, so kocht man ihn mit schwefelsaurer Thonerde und fügt dann ein gleiches Volum Wasser zu. Wird dadurch die Flüssigkeit roth mit grünem Reflex, so ist *Krappgelb* nachgewiesen. Wird die Flüssigkeit gelb mit blaugrünem Reflex, so ist *Gelbholz* erkannt. Wird die Flüssigkeit gelb ohne Reflex, so können Fisetholz, Wau, Quercitron, Flavin, Rhamnusbeeren benutzt sein. In diesem Falle erwärmt man mit Barytwasser oder Kalk-

wasser. Färbt sich der Stoff dadurch roth, so ist die Färbung mit *Fisetholz* erreicht. Wird die Farbe des Stoffes nur etwas dunkler, so kocht man mit Essigsäurehydrat. Ist dann die Flüssigkeit deutlich goldgelb gefärbt und zeigt grünen Reflex, so ist *Flavin* nachgewiesen. Ist die Flüssigkeit nur wenig gefärbt und ohne oder nur mit schwachem Reflex, so kocht man mit Bleiessig. Wird dadurch die Farbe des Stoffes nicht verändert, so ist *Wau* zur Färbung benutzt, wird der Stoff aber durch Bleiessig orangebraun, so ist *Quercitron* oder *Rhamnusbeerengelb* nachgewiesen.

Ausser diesen gewöhnlichen gelben Farbstoffen kommen seltener in Anwendung

a. *Berberitzenwurzel.* Dieses Gelb zeichnet sich von allen anderen aus durch die Röthung, die es durch Chlorwasser erfährt. Säuren ziehen die Farbe aus, indem sie sich goldgelb färben.

b. *Schmack* (Sumach) wird zuweilen mit Orlean angewendet. Man entfernt letzteres durch Ausziehen mit Alkohol. Darauf behandelt man den Stoff mit Eisenchlorid wie oben angegeben, es wird dadurch der Stoff *schwarz*. Mit Barytwasser gekocht wird das Gelb zuerst grünlich, dann orange oder röthlich. Mit salzsaurem Weingeist wird die Farbe abgezogen, der Stoff blauroth.

c. *Eisenoxyd* (Nankinfarbe) wird mit Schwefelammonium schwarz, mit gelbem Blutlaugensalz und Salzsäure blau.

d. *Chromsaures Blei* wird mit Weingeist und Salzsäure weiss, die Flüssigkeit grün. Wird der so gebleichte Stoff mit Weingeist ausgewaschen und mit Jodkalium befeuchtet, so wird er gelb, mit Schwefelammonium schwarz. (Polyt. Centralbl. 1870, 1055.)

IV. Die grünen Farben. Die auf Zeugen verwendeten grünen Farben sind in der Regel entweder Anilingrün oder Carmingrün (Indigcarmin mit Pikrinsäure oder Gelbholz oder Wau oder Curcuma) oder endlich Küpengrün (Küpenblau oder Küpenblau und Indigcarmin mit Gelbholz). Auf diese Farben nimmt der Gang der Untersuchung, den Verf. angiebt, Rücksicht. Einige andere grüne Farben sind im Anhange besprochen. — Man kocht zunächst mit einer wässrig concentrirten Lösung Cyankalium. A. Wird die grüne Farbe dadurch braun, braungelb oder gelb, so ist Anilingrün oder Carmingrün angewandt. Man setzt dann zu der oben erhalten cyankaliumhaltigen Lösung gleich nach dem Kochen das doppelte Volum Wasser und so viel schwefelsaure Thonerde zu, dass ein reichlicher Niederschlag entsteht (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) und filtrirt. Ist das Filtrat gelb oder röthlich, so ist *Anilingrün* erkannt. Ist das Filtrat blau, so ist *Carmingrün* nachgewiesen. Ist im letzten Falle der Niederschlag farblos, so ist das Grün aus Indigcarmin und *Pikrinsäure* erzeugt, ist er gelb, so ist zu dem Indigblau ein Pflanzengelb gesetzt. Man löst, um dieses Pflanzengelb zu erkennen, den Niederschlag auf dem Filter in Wasser und wenig Schwefelsäure. Fluorescirt die Lösung grün, so war *Gelbholz* zu dem Indigo zugesetzt. Ist das Filtrat ohne Fluorescenz, so können *Wau* oder *Curcuma* vorhanden sein. Eine frische Probe wird mit einer salzsauren weingeistigen Lösung von Borsäure erwärmt. Färbt sich daher die Flüssigkeit rosa, so ist *Curcuma*, bleibt sie farblos, so ist *Wau* nachgewiesen. B. Die grüne Farbe wird durch Cyankalium nicht oder nur unbedeutend verändert. Dann ist Küpengrün oder Küpencarmingrün vorhanden. Man behandelt die erhaltene Lösung ganz wie oben unter A angegeben mit schwefelsaurer Thonerde. Ist das Filtrat farblos, der Niederschlag gelb, so war *Küpengrün* angewandt. Ist das Filtrat blau, der Niederschlag ungefärbt, so hat man *Carminpikringrün*, ist das Filtrat blau, der Niederschlag gelb gefärbt, so hat man *Carminpflanzengrün* nachgewiesen. Die Unterscheidung von Pikrinsäure und Pflanzengelb geschieht wie oben unter A.

Ausser den angegebenen grünen Farben kommt auch noch a. *Anilinblau und Pikrinsäure* vor. Man kocht mit Wasser oder Weingeist aus, dampft zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser. Nur Pikrinsäure wird dadurch gelöst und kann wie gewöhnlich nachge-

wiesen werden. Der blaue Rückstand löst sich in Weingeist unter Hinterlassung eines Rückstandes, der sich gegen Schwefelsäure und Natron wie Anilinblau verhält (siehe diese Zeitschr. N. F, 6, 125).

b. *Cyaneisengrün* wird auf käuflichen Stoffen kaum gefunden. Um es zu erkennen, erwärmt man mit Soda, setzt zu der erhaltenen Lösung Eisenchlorid und säuert schliesslich mit Salzsäure an, Berlinerblau bildet sich. Der in Soda nicht gelöste Rückstand wird nach Behandlung mit Chlorkalk und Chlorwasser mit Schwefelammonium schwarz.

c. *Chromgrün* erkennt man am einfachsten, indem man den Stoff verascht und die Asche in eine Glasperle vor dem Löthrohr auf Chrom prüft. Auf nassem Wege kann man das Chrom erkennen, indem man die Probe mit Chlorkalk kocht, die gelbe Lösung filtrirt, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleilösung fällt.

d. *Schweinfurter Grün* (Arsenik-Grün) erkennt man durch Erwärmen des Stoffes mit Ammoniak. Er wird dadurch blau, auch die Lösung färbt sich blau. Eine zweite Probe behandelt man mit salpetersaurem Silber und setzt so viel Ammoniak zu, dass der zuerst entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, dann färbt sich der Stoff gelb. — Erhitzt man den Stoff mit wenig Wasser und Natron, so wird er roth von ausgeschiedenem Kupferoxydul. (Polyt. Centralbl. 1870, 1209.)

V. Die violetten Farben. Das Violett wird hergestellt aus Anilin (Neuviolett, in Wasser löslich, Hofmann's und Perkin's Violett), aus Orseille entweder für sich oder unter Zusatz von Indigcarmin oder Blauholz, aus Alkanna, aus Blauholz (Holzviolett), aus Küpenblau und Blauholz, aus Küpenblau mit Anilinviolett, Fuchsin oder Orseille (Aechtviolett, Küpenviolett), aus Indigcarmin und Fuchsin (Carminviolett), aus Krapp und Eisenbeize (Druckviolett). Diese verschiedenen violetten Farben unterscheidet man in folgender Weise: Man erwärmt den Stoff mit Schwefelammonium. A. Der Stoff wird entfärbt. Das findet statt, wenn Neuviolett oder Carmin-Fuchsin angewandt wurde. Man kocht dann eine Probe mit Weingeist. Wird dieser viotett, so ist zur Färbung in Wasser lösliches „*Neuviolett*" benutzt, wird der Weingeist roth, so ist *Carmin-Fuchsin* angewandt. B. Der Stoff wird braunroth. Dieses Verhalten zeigen Hofmann's und Perkin's Violett. Man übergiesst dann eine andere Probe mit kalter verdünnter Salzsäure. Wird dadurch die Flüssigkeit gelblich, der Stoff vorübergehend grün-gelb, so ist Hofmann's Violett, wird dadurch die Flüssigkeit bläulichroth, der Stoff bleibt unverändert, so ist Perkin's Violett nachgewiesen. C. Der Stoff wird olivenbraun — *Alkannaviolett*. D. Der Stoff wird nicht merklich verändert. Dann kocht man eine andere Probe mit Weingeist. Färbt sich dieser rosa oder braungelb und wird auf Zusatz von Ammoniak violett, so ist entweder *Orseilleviolett* oder *Küpenorseilleviolett* vorhanden. Beide unterscheiden sich von einander durch die blaue Farbe, mit der das Küpenorseilleviolett von Chloroform gelöst wird. Färbt sich der Weingeist nicht merklich, so erwärmt man mit Salzsäure. Färbt sich die Salzsäure nicht oder gelblich, so ist *Krappviolett* nachgewiesen. Färbt sich die Salzsäure roth, so hat man *Holzviolett* oder *Küpenholzviolett*. Beide unterscheiden sich durch die blaue Farbe, mit der Küpenholzviolett von Chloroform gelöst wird.

(Polyl. Centralbl. 1870, 1504.)

Ueber das Vorkommen dextrinhaltiger Rohzucker und über die Nachweisung eines Dextringehaltes in denselben. Von C. Scheibler. — Verf. bekam im Handel einen Zucker, dessen Gehalt an Wasser, Salzen und Zucker über 100 Procente betrug. Dieser Zucker musste entweder vollständig frei von organischem Nichtzucker sein oder er musste durch eine Substanz verunreinigt sein, die die Polarisationsebene stärker zu drehen vermochte, als Zucker. Unter den rechtsdrehenden Substanzen zeigt Dextrin dieses Verhalten. 1/2 Proc. dieses Körpers Zucker zugesetzt erhöht dessen Polarisation um 1,1—1,2 Proc. In der That gelang es dem

Verf. Dextrin in dem Zucker nachzuweisen. Von den vielen Reagentien auf Dextrin sind nach Scheibler nur zwei bei der Prüfung von Zuckersorten auf Dextrin zu benutzen, starker Alkohol und Jodlösung. In einer concentrirten Auflösung von Dextrin giebt 90—95 procentiger Alkohol einen Niederschlag. Da aber auch manche Salze aus der Zuckerlösung durch Alkohol gefällt werden können, so ist der Alkohol nur als bestätigendes Reagens zu benutzen, eine durch Alkohol bewirkte Trübung ist nicht ohne weiteres als Dextrin anzusehen. Jodlösung färbt Dextrin weinroth bis purpurroth. Zuckersorten, die von Jodlösung so gefärbt werden, sind entschieden dextrinhaltig. Aber manche Sorten des im Handel vorkommenden Dextrins zeigen diese Reaction nicht. Indess die mit dem grossen Rotationsvermögen begabten Dextrinsorten geben die erwähnte Reaction mit Jod immer. Um einen Dextringehalt in Zucker nachzuweisen, löst Scheibler 13 Gr. des Zuckers zu 50 Cc. in Wasser, versetzt mit dem vierfachen Volum 90—95 procentigen Alkohols. Tritt hier eine Trübung ein, so kann Dextrin vorhanden sein. Eine andere Probe der filtrirten Zuckerlösung wird dann mit wenig Tropfen einer Jodlösung versetzt, die in 100 Cc. 1,5 Grm. Jodkalium und 0,1 Grm. Jod enthält. — Um neben Dextrin den Zucker quantitativ zu bestimmen, bestimmt man einmal die Polarisation der gegebenen Zuckersorte und dann nach dem Invertiren mit Schwefelsäure. Dextrin wird durch nicht lange andauerndes Kochen mit Schwefelsäure nicht verändert. (Z. d. Vereins für Rüben-Zucker-Industrie 1870, 352.)

Ueber die Umwandlung der Stärke durch Malzdiastase. Von Dr. A. Schwarzer. — Die Resultate, zu denen der Verf. durch seine Untersuchungen kam, fasst er selbst folgendermaassen zusammen: 1. Die Umwandlung des Stärkekleisters findet um so rascher statt, je mehr Diastase man anwendet und je höher die Temperatur ist. Das Maximum der Temperatur darf aber nur 60° sein, bei 70° wird die Diastase unwirksam. 2. Färbt der Stärkekleister sich nicht mehr blau mit Jod, so ist die Zuckerbildung der Hauptsache nach beendet. 3. Bei Temperaturen zwischen 0—60° bilden sich bei Anwendung von sehr verschiedenen Mengen von Diastase immer 50—53 Proc. der Stärke an Zucker. 4. Ueber 60° bildet sich weniger Zucker. 5. Durch längeres Erhitzen des Malzauszuges auf 70° wird die Diastase so verändert, dass sich auch bei Temperaturen unter 60° nicht mehr so viel Zucker bildet als bei Anwendung von frischem Malzauszuge. 6. Setzt man aber zu einer solchen Auflösung noch frische Diastase zu, so bildet sich auch 50—53 Proc. Zucker an dem Gewichte der Stärke. 7. Nur eine begrenzte Menge von Stärke lässt sich durch eine bestimmte Menge Diastase in Zucker umwandeln. Es entsteht zunächst Zucker und Dextrin und zwar unter 60° 1 Mol. Zucker auf 1 Mol. Dextrin, über 60° 1 Mol. Zucker auf 3 Mol. Dextrin. Während der Alkoholgährung wirkt die Diastase weiter. Verf. nimmt an, dass sich je nach den Verhältnissen ein verschiedenes Gleichgewicht zwischen Zucker und Dextrin bildet. Wenn bei der Gährung Zucker beseitigt wird, so wird aus dem Dextrin durch Wasseraufnahme, die durch die Diastase veranlasst wird, wieder Zucker gebildet, so dass jenes Gleichgewicht immer wieder hergestellt wird, schliesslich ist alle Stärke in Zucker verwandelt.

(J. pr. Chem. N. F. 1. 212.)

Ueber das Verhalten ammoniakalischer Kobaltlösungen gegen Ferridcyankalium. Von W. Gintl. — Skey hat früher (diese Ztschr. N. F. 3. 350) angegeben, dass Kobaltsalze bei Gegenwart von Weinsäure oder Citronsäure und überschüssigem Ammoniak mit Ferridcyankalium eine rothe Färbung geben. Tyro (Z. anal. Chem. 1869, 207) machte die Beobachtung, dass eine Reihe anderer Säuren ausser Weinsäure und Citronsäure die Reaction auch auftreten liessen. Verf. weisst nun nach, dass alle Kobaltsalze in ammoniakalischer Lösung mit Ferridcyankalium die rothe

Färbung geben, auch bei Abwesenheit jener Säuren. Er ist der Ansicht, dass die ammoniakalische Auflösung von Kobaltoxydulsalzen durch das Ferridcyankalium oxydirt werden, dass sich Ammoniakverbindungen des Kobaltcyanids bilden und dass diese die Färbung bedingen.

(Z. anal. Chem. 1870, 231.)

Ueber Hydrogenium-Amalgam. Von O. Loew. — Nach Schönbein bildet sich beim Schütteln von Zinkamalgam mit Luft und Wasser Zinkoxyd und Wasserstoffperoxyd. Auch wenn die Luft abgehalten wird, bildet sich Zinkoxyd, der Wasserstoff aber bildet hier ein Amalgam, das schwammig auf dem Zinkamalgam liegt. Namentlich bei Gegenwart von Platinchlorid bildet sich dieses Amalgam leicht. Eine Lösung von 1—2% Zink in Quecksilber schüttelt man mit dem gleichen Volum einer Lösung von Platinchlorid, die 10 Proc. festes Chlorid enthält. Die so erhaltene schlammige Masse zersetzt sich bald unter starkem Aufblähen und Wasserstoffentwicklung. Nimmt man durch verdünnte Salzsäure das noch vorhandene freie Zink fort, so ist das Amalgam beständiger. Immer zersetzt es sich langsam, namentlich bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien. — Erhitzt man das trockne Amalgam an der Luft, so bildet sich Wasser. — Die reducirenden Wirkungen übt es ebenso gut aus wie Graham's Hydrogneium-Palladium. — Ammoniak wird von dem Hydrogenium-Amalgam absorbirt. — In Berührung mit Platin und Luft findet unter Erwärmung lebhafte Wasserbildung statt. — Frisch bereitetes Hydrogenium-Amalgam lieferte beim Erhitzen sein 150faches Volum Wasserstoffgas. — Loew macht schliesslich darauf aufmerksam, dass vielleicht zwischen nascirendem Wasserstoff (H), gewöhnlichem Wasserstoff (HH) und Hydrogenium (HH)H ein ähnlicher Unterschied sei wie zwischen Antozon (O), gewöhnlichem Sauerstoff (OO) und Ozon (OO)O. (J. pr. Chem. N. F. 1, 307.)

Ueber die Bildung von Schwefelsäure-Aethern aus den Salpetrigsäure-Aethern durch Einwirkung von schwefliger Säure. Von E. T. Chapman. — Fügt man Salpetrigsäure-Amyläther zu einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, es entwickeln sich Gase, neutrales schwefligsaures Ammoniak scheidet sich ab und es entsteht ein complexes flüssiges Product, welches nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte. Die Einwirkung von concentrirter wässriger schwefliger Säure ist weniger heftig, aber auch hier bildet sich ein nicht genauer studirbares flüssiges Product. Schwefligsäure-Gas wird von Amylnitrit begierig absorbirt. Die Farbe des Aethers geht von gelb in grün, von grün in blau über, dann beginnt ein Aufbrausen und gleichzeitig wird die Flüssigkeit sehr heiss und geräth in starkes Sieden. Reichliche Mengen von Stickoxyd entwickeln sich. Die rückständige Flüssigkeit, welche stickstofffrei ist, kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Bei der Destillation mit Wasser geht hauptsächlich Amylalkohol über, bei der Destillation für sich schwärzt sie sich, giebt schweflige Säure ab und liefert ein complicirtes Gemenge, in dem neben anderen Körpern auch Valeriansäure-Amyläther enthalten ist. Das Gas, welches sich bei der Reaction entwickelte, war reines Stickoxyd, in welcher Form der sämmtliche Stickstoff des Aethers entwich. Durch Bestimmung der Stickoxydmenge, welche eine abgewogene Menge des Aethers gab, der Menge von schwefliger Säure, welche zur Zersetzung erforderlich war und der bei der Reaction stattfindenden Gewichtsänderung gelangt der Verf. zu dem Schlusse, dass die Reaction nach der Gleichung

$$2C_5H_{11}ONO + SO_2 = (C_5H_{11})_2SO_4 + 2NO$$

verlaufen muss, dass das Product demnach neutraler Schwefelsäure-Amyläther sein muss. Derselbe ist strohgelb von etwas syrupartiger Consistenz, kann ohne Zersetzung auf 110° erhitzt werden, zersetzt sich aber bei etwas

höherer Temperatur. Durch Erhitzen mit Wasser wird er vollständig in Amylalkohol und Schwefelsäure zerlegt, ebenso bei längerer Berührung mit Wasser in der Kälte. Beim Kochen mit Natronlauge liefert er Amylalkohol und schwefelsaures Natron, beim Behandeln mit conc. Jodwasserstoffsäure: Schwefelwasserstoff, Wasser, freies Jod und Jodamyl. Saures chromsaures Kali und Schwefelsäure geben damit Valeriansäure. Er ist etwas leichter als Wasser. — Auf Butylnitrit wirkt schweflige Säure in derselben Weise ein. Das Product ist nicht genauer studirt, scheint sich aber ganz analog der Amylverbindung zu verhalten. Auf Aethylnitrit wirkt schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Der Verf. lässt es unentschieden, ob die auf diese Weise entstehenden Schwefelsäure-Aether identisch oder isomerisch mit den auf die gewöhnliche Weise bereiteten sind. (Chem. Soc. J. 8, 415).

Ueber die Zusammensetzung der unterschwefligsauren Salze. Von E. A. Letts. — Der Verf. hat eine Reihe von unterschwefligsauren Salzen untersucht, um die in neuerer Zeit wiederholt erörterte Frage zu entscheiden, ob Wasserstoff als ein wesentlicher Bestandtheil dieser Salze anzusehen ist. Das *Natriumsalz* $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ verliert seinen ganzen Wassergehalt schon bei 100°, ja selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum neben Schwefelsäure. Das rückständige Salz hat genau die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3$. Das *Baryumsalz* $BaS_2O_3 + H_2O$ geht gleichfalls ohne weitere Zersetzung schon bei 100° in wasserfreies Salz über. Das *Bleisalz* PbS_2O_3 wird direct in weissen wasserfreien Krystallen erhalten, wenn man bei einer Temperatur von 60° zu einer mässig concentrirten Lösung des Natriumsalzes so lange eine Lösung von essigsaurem Blei setzt, bis der zuerst gebildete Niederschlag aufhört, sich wieder aufzulösen, dann rasch filtrirt und das Filtrat durch Einsetzen in kaltes Wasser abkühlt. Das *Strontiumsalz*, durch Vermischen äquivalenter Menge der Lösungen des Natriumsalzes und Chlorstrontium erhalten, schied sich beim Erkalten in grossen hexagonalen Krystallen $SrS_2O_3 + 5H_2O$ ab. Bei 100° verliert es nur 4 Mol. H_2O, bei 200° ein weiteres halbes Molecül und das zurückbleibende Salz $2(SrS_2O_3) + H_2O$ kann ohne Zersetzung nicht weiter entwässert werden. Das Salz färbt sich beim Erhitzen gelb, um so intensiver je höher die Temperatur ist, aber beim Erkalten kehrt die weisse Farbe zurück. Das *Magnesiumsalz* krystallisirte in durchsichtigen, farblosen prismatischen Platten mit 6 Mol. Krystallwasser. Bei 100° verliert es die Hälfte des Wassers, bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Das *Nickelsalz* bildet grosse, sehr schön tiefgrün gefärbte Krystalle, die an der Luft sehr beständig sind und gleichfalls 6 Mol. Wasser enthalten. Schon im Vacuum und rasch bei 100° findet Zersetzung statt. Das *Kobaltsalz* $CoS_2O_3 + 6H_2O$, eine dunkelrothe zerfliessliche Krystallmasse ist noch unbeständiger als das Nickelsalz. — Es folgt aus dieser Untersuchung, dass Wasserstoff kein nothwendiger Bestandtheil der unterschwefligsauren Salze ist.

(Chem. Soc. J. 8, 424).

Vorläufige Mittheilung über nitrirtes Benzoïl-Anilid. Von M. Lazorenco. — Benzoïl-Anilid giebt nitrit nur Nitranilin neben harzigen Verbindungen, aus *Nitrobenzoïlhydrür* mit *Anilin*, und *Benzoïlhydrür* mit *Nitranilin* und *Nitrobenzoïlhydrür* mit *Nitranilin* entstehen unter Verlust von Wasser folgende Nitroverbindungen: $C_7H_5(NO_2)O + C_6H_5NH_2 = C_{13}H_{10}N_2O_2 + H_2O$; $C_7H_6O + C_6H_4(NO_2)NH_2 = C_{13}H_{10}N_2O_2 + H_2O$; $C_7H_5(NO_2)O + C_6H_4(NO_2)NH_2 = C_{13}H_9N_3O_4 + H_2O$. Alle diese Verbindungen krystallisiren gut, $C_7H_5(NO_2)C_6H_5N$ *Nitrobenzoïlanilid* in fast weissen leicht in Alkohol und Essigsäure löslichen Nadeln; es schmilzt bei 61°. $C_7H_6.C_6H_4(NO_2)N$ *Benzoïl-Nitranilid* bildet gelbe Nadeln die leichter löslich als die vorige Verbindung und schwieriger krystallisirbar sind und bei 66° schmelzen. $C_7H_5(NO_2).C_6H_4(NO_2)N$ *Nitrobenzoïl-Nitranilid* krystallisirt in blassgelben Nadeln

ist viel weniger löslich als die beiden vorhergehenden und schmilzt bei 114°. Es entsteht nicht durch Nitrirung der vorigen Verbindungen.

(Bull. de l'acad. de St. Petersbourg 15, 372.)

Untersuchung einiger Aminamide der Fettsäurereihe. Von E. Linnemann. — Wie das ameisensaure Ammoniak verlieren auch die Formiate anderer Basen beim Abdampfen im Wasserbade und Destilliren Wasser und entstehen die entsprechenden Formamide. Sie können aus wässriger und alkoholischer Lösung mit kohlensaurem Kali abgeschieden und getrocknet werden, ohne sich zu zersetzen. Für Methyl- und Aethylformamid bestätigt Verf. die von Anderen beschriebenen Eigenschaften, ersteres siedet bei 190° (180—181° Gautier), letzteres bei 196—197° (gegen 200° Gautier, 199° Würtz). Concentrirte Schwefelsäure bildet mit Methylformamid Methylaminsalz und Kohlenoxyd. Aethylformamid zersetzt sich bei langem Sieden unter Bildung von Kohlenoxyd, Aethylamin, kohlensaurem Aethylamin u. s. w. Diäthylformamid $CHO.(C_2H_5)_2.N$ ist bei — 20° eine nicht erstarrende dickliche Flüssigkeit, ihr Siedepunkt liegt bei 175—178°, ihr spec. Gewicht ist gleich 0,908 bei 19°. Die Verbindung zerfällt mit verdünnten Säuren zu Diäthylamin und Ameisensäure. Mit Chlorzink bildet sich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak. Ameisensaures Triäthylamin bildet bei Erhitzen mit Chlorzink Aethylen, Wasser und Diäthylamin. Aethylacetamid liefert mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und Ammoniak. Diacetamid zerfällt mit Chlorzink zu Acetonitril und Essigsäure.

(Akad. zu Wien 60 (1869).

Ueber einige Abkömmlinge des Desoxybenzoïn. Von N. Zinin. — Bei Luftabschluss wird Desoxybenzoïn von alkoholischer Kalilösung nicht verändert, bei Luftzutritt dagegen setzen sich allmälig aus der Lösung Nadeln ab, um diese zu erhalten, nimmt man am besten eine Lösung von 100 Grm. Desoxybenzoïn und 100 Grm. geschmolzenes Kali in 1 Liter 90 proc. Alkohol bei 20°—25° C.; unter allmäliger Sauerstoffaufnahme erhält man dann ungefähr 20 Grm. der Kystalle in 14 Tagen. In Lösung bleibt nur benzoësaures Kali. Die Nadeln lösen sich in 157 Th. 97 proc. Alkohol beim Kochen und in 1130 Th. in der Kälte; in 10 Th. kochendem Benzol; in 35 Th. kochender Essigsäure; in Aether sind sie unlöslich. In kalihaltigem Alkohol sind sie leichter löslich als in reinem Alkohol, werden aber etwas beim Lösen zersetzt. Die Krystalle $C_{70}H_{56}O_4$ *Benzamaron* schmelzen bei 225°, beim Destilliren scheint Toluylenhydrat aus ihnen zu entstehen.

Alkoholisches Kali aus Benzamoron bildet bei langem Kochen *Desoxybenzoïn* und *Amarinsäure* in fast gleichen Mengen, ferner etwas harzartige Masse und *Benzoesäure* (30 Grm. Benzamoron geben 12 Grm. Desoxybenzoïn und 10—13 Grm. Amarinsäure). Nach dem Kochen setzt sich etwas unangegriffenes Benzamoron, nach dem Zusatz von Wasser Desoxybenzoïn und nach dem Eindampfen amarinsaures Kali ab, letzteres beim Erkalten als ein zu weissen Schuppen erstarrendes Oel, welches in der überschüssigen Kalilauge unlöslich ist. Säuren, selbst Essigsäure fällen die *Amarinsäure* $C_{32}H_{42}O_7$ als käsig krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich ist, in warmem Wasser erweicht, in kochendem Alkohol, Aether und Essigsäure dagegen sich löst. Beigemengte Unreinigkeiten werden aus einer alkoholischen mit Essigsäure versetzten Lösung des Amarinsäure-Kalis durch Wasser zuerst gefällt, nachher die Säure selbst. Sie löst sich in gleichen Theilen kochenden Alkohol von 90 Proc., woraus sie in Drusen und Krusten krystallisirt. Bei 125° verliert die Säure ein Mol. H_2O = 5,53 Proc., bei 140° schmilzt sie und verliert noch 1½ Mol. H_2O, worauf sie wieder krystallinisch erstarrt. Auf 140° erhitzt gewesene Säure schmilzt erst bei 155°, löst sich in 15 Th. 90procentigen Alkohol nicht mehr, in Ammoniak aber bei 110—120° in Kalilauge zu amarinsaurem Kali, so

dass die Säure $C_{84}H_{70}O_7$ als Anhydrid anzusehen ist $2C_{42}H_{42}O_7 = C_{84}H_{70}O_7 + H_2O$.

Amarinsaures Kali wird aus kochendem Aether bald in Lamellen bald als allmälig zu Warzen erstarrendes Oel gewonnen, es ist $C_{42}H_{40}K_2O_7 + H_2O$. Baryt-, Blei- und Silbersalz sind käsige, lockere amorphe Niederschläge, die allmälig schwer und krystallinisch werden. Das *Silbersalz* $C_{42}H_{38}Ag_2O_6$ ist weiss fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Das Barytsalz krystallisirt gut aus Alkohol. Alle Salze sind sehr bitter.

(Bull. de l'acad. de St. Petersbourg 15, 340.)

Ueber den dreibasischen Essigsäure-Aether. Von A. Geuther. Wird alkoholfreies Natriumalkoholat in dem Rohr, in welchem es dargestellt worden ist (diese Zeitschrift Neue Folge 4, 652), mit der berechneten Menge von zweifach-gechlortem Chloräthyl (Siedepunct 72—75°) und einer dem Volum des Natriumalkoholats mindestens gleichen Volummenge wasserfreien Aethers zusammengebracht, das Rohr zugeschmolzen und während etwa 12 Stunden auf 100 bis 120° erhitzt d. h. so lange bis das feste Natriumalkoholat in pulvriges Chlornatrium verwandelt ist, so zeigt sich nach dem Oeffnen des Rohrs in der Flamme ein mit grünem Saum brennendes Gas. Wird zum Röhreninhalt Wasser hinzugefügt und die ätherische und wässrige Schicht getrennt, und die erstere noch einmal mit dem doppelten Volum reinen Wassers geschüttelt, darauf mit Chlorcalcium entwässert und der Aether, sammt etwa noch unzersetzt gebliebenem zweifach gechlortem Chloräthyl und mit gebildetem gewöhnlichen Essigäther im Wasserbade destillirt, so besteht der nun verbleibende flüssige Rückstand hauptsächlich aus 2 Producten, einem bei etwa 142° siedenden *chlorhaltigem* (Ann. Ch. Pharm. 132, 56) und einem bei etwa 122° siedenden *chlorfreiem* (diese Zeitschr. N. F. 4, 652) Product. 1. *Monochlor-äthoxyl-Aethylen.* Die durch wiederholte Destillationen von noch beigemengt gewesenem höher Siedenden gereinigte, zwischen 122 und 123° destillirte Verbindung ist $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$. Die Verbindung stellt eine farblose, in Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit dar von eigenthümlichem angenehmem Geruch, deren spec. Gewicht bei 22° zu 1,02 gefunden wurde. 2. *Dreibasischer Essigsäure-Aether* $CH_3.C(OC_2H_5)_3$. Der analysirte, nicht rein erhaltene dreibasische Essigsäure-Aether ist eine farblose, brennbare, eigenthümlich und angenehm ätherisch, aber nicht wie gewöhnlicher Essigäther riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,94 bei 22°. Als dieselbe mit einer grösseren Menge Wasser in ein Rohr geschlossen und einen Tag auf 120—130° erhitzt worden war, war sie in Alkohol und Essigsäure zerlegt.

Ausser den beiden im Vorhergehenden beschriebenen Producten treten bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf zweifach gechlortes Chloräthyl noch auf Essigäther und Natriumacetat. Der Essigäther findet sich in dem von den beiden schwerer flüchtigen Producten im Wasserbad abdestillirten Aether und kann durch Rectification desselben, gemischt mit unzersetzt gebliebenem zweifach gechlortem Chloräthyl, welches fast den gleichen Siedepunct besitzt, erhalten werden. Sein Geruch und Siedepunct sowohl, als seine Zersetzbarkeit durch wässrige Natriumhydroxydlösung lassen ihn leicht erkennen und von dem beigemengten zweifach gechlorten Chloräthyl entfernen. Das Natriumacetat findet sich in der wässrigen Lösung, welche von der ätherischen Schicht getrennt worden ist, es kann nach dem Einleiten von überschüssiger Kohlensäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit warmem absol. Alkohol von beigemengtem Chlornatrium getrennt werden. (Jenaische Z. 6, 221 (1871).)

Ueber einige Verbindungen des Chlorals mit Alkoholen und mit Amiden.

Von Dr. Oscar Jacobsen.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 234.)

Für vollständig trocknes *Chloralhydrat* findet Verf. den Schmelzpunct 50—51^0, den Siedepunct 89^0; für *Chloralalkoholat* den Schmelzpunct 56—57^0, den Siedepunct 115—117^0; für *Chloralmethylalkoholat* den Schmelzpunct etwas über 50^0, den Siedepunct 106^0; für *Chloralamylalkoholat* den Schmelzpunct ungefähr 56^0, den Siedepunct 145—147^0.[1]) *Chloralcetylalkoholat* wird in weichen, warzigen Gruppen mikroskopischer Nadeln erhalten, wenn man Cetylalkohol in einem geringen Ueberschuss von Chloral in der Wärme löst und erkalten lässt. — Conceetrirte Schwefelsäure zersetzt die Alkoholate und bildet Chloral und die betreffende Aetherschwefelsäure. Mit den Alkoholen der aromatischen Reihe verbindet sich das Chloral nicht.

Das Chloral geht durch directe Addition Verbindungen mit Amiden ein. *Chloral-Acetamid* $C_2HCl_3O.C_2H_5ON$ entsteht unter Erhitzung beim Zusammenbringen von Chloral (1 Mol.) und Acetamid (1 Mol.); löst sich schwer in kaltem, ziemlich reichlich in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in deutlichen rhombischen Krystallen anschiesst; löst sich leichter in Alkohol als in Wasser, nicht in Aether, schmilzt bei 158^0 und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Chloral und Acetamid. — *Chloral-Benzamid* $C_2HCl_3O.C_7H_7ON$ krystallisirt aus Alkohol in schönen rhombischen oder sechsseitigen Tafeln; löst sich kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, scheidet sich aus leezterem beim Erkalten in Schuppchen aus, schmilzt bei 146^0, zerfällt bei weiterem Erhitzen in Chloral und Benzamid. — Mit Harnstoff bildet das Chloral zwei Verbindungen, die eine, $C_2HCl_3O.COH_4N_2$, scheidet sich, wenn man Chloral zu einer überschüssigen, nahezu gesättigten Harnstofflösung setzt, als krystallinische Masse auf die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht, zu reinigen ist. Dieselbe Verbindung erhält man in ziemlich grossen wohl ausgebildeten rhombischen Krystallen, wenn man Lösungen von Harnstoff und Chloralhydrat oder Chloralalkoholat so verdünnt zusammen bringt, dass die Krystallisation erst sehr allmälig beginnt. Löst sich in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, leicht in der Wärme; schmilzt bei 150^0 unter Zersetzung, indem Chloral

1) Bezüglich der Eigenschaften dieser Verbindungen vergleiche man die Angaben von Roussin (diese Zeitschr. N. F. 6, 96), Thomsen (das. 156), Personne (das. 172), Roucher, Lebaigne, Jungfleisch (das. 351), Flückiger (das. 432), Martius und Mendelsohn (das. 650). L.

entweicht und ein Rückstand von Cyanursäure bleibt; beim Erhitzen der wässerigen Lösung auf 140° entsteht Chloroform und ameisensaures Ammoniak. — Eine zweite Verbindung von Harnstoff mit Chloral $2(C_2HCl_3O).COH_4N_2$ entsteht bei Anwendung sehr concentrirter Harnstofflösungen in geringer Menge neben der vorher beschriebenen, weit reichlicher dagegen durch Zusatz von überschüssigem Chloral zu einer gesättigten Harnstofflösung, und endlich durch Erhitzen von trockenem Harnstoff mit Chloral auf 100°. Fast unlöslich selbst in heissem Wasser löst sie sich etwas mehr in heissen Auflösungen von Chloralhydrat oder löslichem Chloralharnstoff. Alkohol und Aether lösen sie leicht und hinterlassen sie beim Verdunsten in kleinen sechsseitigen Tafeln oder flachen Nadeln von lebhaftem Perlmutterglanz, die bei 190° schmelzen und sich dabei in der nämlichen Weise zersetzen wie der lösliche Chloralharnstoff.

Die Verbindungen des Chlorals mit Amiden werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, beim Erwärmen mit Alkalien aber zersetzt unter Bildung derselben Zersetzungsproducte, welche ihre einzelnen Bestandtheile liefern würden.

Ueber die Einwirkung vom Brom auf das Aethylbenzol.

Von T. E. Thorpe.

(Proc. of roy. soc. No. 116, 1870.)

Als der Verf., den Angaben von Fittig und König folgend, Monobromäthylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ darstellen wollte, erhielt er eine Flüssigkeit, welche nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser und Trocknen über Chlorcalcium bei 145° zu sieden begann. Eine verhältnissmässig grosse Quantität davon ging zwischen 150 und 160° über, noch mehr zwischen 170 und 180°, die grösste Menge zwischen 180 und 190°. Dann stieg die Temperatur rasch und der Rückstand in der Flasche wurde in Folge der Bildung von Styrol und Styrolbromid nahezu fest. Die zwischen 180 und 190° übergegangene Portion enthielt nahezu die für die Formel C_8H_9Br berechnete Brommenge, aber sie ist aussordentlich unbeständig. Bei abermaliger Destillation begann sie wieder bei 140° zu sieden und trotz sehr raschen Destillirens wurde wieder ein grosser Theil in Styrol und Bromwasserstoffsäure zersetzt. Diese Spaltung erfolgt nahezu vollständig, wenn man 4—5 Grm. der Flüssigkeit wenige Minuten in einer zugeschmolzenen

Röhre auf ungefähr 200° erhitzt. Nur durch Destillation in einem luftverdünnten Raum kann diese Zersetzung vermieden werden. Unter einem Druck von 0,5 Meter siedet die Verbindung nahezu constant bei 148—152°. So gereinigt bildet sie eine farblose schwere Flüssigkeit, deren Dampf die Augen in hohem Grade zu Thränen reizt und die beim Erhitzen mit alkoholischen Kali oder Ammoniak das Brom mit der grössten Leichtigkeit abgiebt. Sie ist demnach ganz verschieden von Fittig's Bromäthylbenzol und offenbar nach der Formel $C_8H_5C_2H_4Br$ zusammengesetzt. Die Ursache, dass Fittig unter denselben Bedingungen ein ganz anderes Resultat erhalten hat, liegt nach des Verf. Meinung darin, dass das von Fittig benutzte Brom jodhaltig gewesen sein müsse[1]), denn als er zu seinem Brom 0,5 Proc. Jod hinzusetzte, erhielt er sehr leicht ein Bromäthylbenzol mit den von Fittig angegebenen Eigenschaften.

Um die dem Bromid $C_6H_5.C_2H_4Br$ entsprechenden Amine darzustellen, wurde dasselbe mit dem 4fachen Volumen gesättigten alkoholischen Ammoniaks in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 100° erhitzt, darauf die Lösung von dem abgeschiedenen Bromammonium abgegossen und mit Wasser versetzt. Es schied sich eine leichte, bewegliche angenehm riechende Flüssigkeit ab, welche nach dem Trocknen zum grössten Theil zwischen 185 und 187° überging, frei von Brom und Stickstoff und nach der Formel $C_{10}H_{14}O = C_6H_5.C_2H_4.O.C_2H_5$ zusammengesetzt war. Der Verf. nennt die Verbindung *Styrolyl-Aethyläther*. Sie ist farblos, hat das spec. Gew. 0,931 bei 21°,9, ist etwas löslich in Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. Durch Erhitzen mit conc. Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° wurde sie vollständig zersetzt. Bei nachheriger Destillation aus dem Wasserbade ging Jodäthyl über und der Rückstand schied auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein schweres Oel ab, von dem der grössere Theil zwischen 300 und 310° jedoch unter Entwicklung von Bromdämpfen destillirte. Der Verf. glaubt, dass dieses Oel das dem Bromid entsprechende Jodid $C_6H_5.C_2H_5J$ sei.

Um den von Berthelot beschriebenen Alkohol $C_6H_5.C_2H_4.OH$ zu erhalten, wurde zunächst die Bereitung des Essigäthers versucht. 50 Grm. des Bromids wurden mit dem doppelten Vol. absoluten Alkohols und 40 Grm. essigsauren Kalis in einer Flasche auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und mit einer neuen Menge von essigsaurem Kali 1—2 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasser versetzt und der nicht damit

1) Das von mir benutzte Brom stammte, wie wohl sämmtliches, welches in Deutschland verwandt wird, aus Stassfurt. Ich kann natürlich über einen etwaigen Jodgehalt des damals verbrauchten Nichts angeben, will aber bemerken, dass Herr Dr. Frank aus Stassfurt auf der Dresdener Naturforscherversammlung das Stassfurter Brom für durchaus jodfrei erklärte. F.

mischbare Theil über Chlorcalcium getrocknet. Dabei schied sich die Verbindung von gewöhnlichem Essigäther mit Chlorcalcium als ein krystallinischer Niederschlag ab und bei nachheriger Destillation ging anfänglich zwischen 72 und 74° eine weitere Menge von Essigäther über. Die nächste zwischen 140 und 150° aufgefangene Portion bestand im Wesentlichen aus Styrol, welches aber wahrscheinlich kein Product der Reaction, sondern schon in dem angewandten Bromäthylbenzol enthalten war. Die nächste und hauptsächlichste Fraction war zwischen 180 und 190° übergegangen und siedete bei wiederholter Destillation constant bei 185—186°. Sie bestand aus dem eben beschriebenen Styrolyl-Aethyläther. Das zuletzt aufgefangene Destillat enthielt hauptsächlich den Essigäther $C_6H_5.C_2H_4.O.C_2H_3O$. Dieser Körper ist eine bei 217—220° siedende Flüssigkeit, die den characteristischen Geruch der Essigäther besitzt. Die Quantität desselben war jedoch so gering, dass eine weitere Untersuchung und die Bereitung des Alkohols daraus nicht möglich war.

Der Verf. hat auch versucht, aus dem Bromid in derselben Weise, wie es von Fittig aus dem Chlorid geschehen ist, Phenylpropionsäure darzustellen. Diese Versuche waren jedoch erfolglos, wovon der Verf. den Grund nicht einzusehen vermag.

Als eine kleine Menge des Bromids (etwa 7 Grm.) mit dem 5-fachen Vol. wasserfreien Aethers gemischt, ein grosser Ueberschuss von fein zerschnittenem Natrium hinzugesetzt und ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Mischung geleitet wurde, fand in der Kälte nicht die geringste Einwirkung statt. Selbst nach 24 Std. war das Natrium vollständig metallisch geblieben. Als aber darauf einige Minuten gelinde erwärmt wurde, trat plötzlich eine sehr heftige Reaction ein, die Masse erhitzte sich stark, gab reichliche Dämpfe von Bromwasserstoffsäure ab und bei hoher Temperatur ging eine kleine Menge eines dicken Oels über, welches die Eigenschaften des von Berthelot beschriebenen Distyrolyls $\begin{matrix} C_6H_5.C_2H_4 \\ | \\ C_6H_5.C_2H_4 \end{matrix}$ besass.

Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniak und Harnstoffverbindungen.

Von W. Knop.

(Z. anal. Chem. 1870, 225.)

Verf. giebt einige Veränderungen an, die er bei der früher von ihm beschriebenen Methode, aus Ammoniaksalzen und Harnstoffverbindungen den Stickstoff durch eine bromirte Lösung von Natrium-

hypochlorit auszutreiben und denselben zu messen, vorgenommen hat. Die früher beschriebene Lösung, die zum Austreiben des Stickgases benutzt wurde, reichte nicht aus, wenn die Menge des Stickstoffs 40—80 Cc. betrug. Jetzt schlägt Knop Lösungen von Barium- oder Natriumhypobromit vor. Die Bariumlösung stellt er her, indem er 600 Grm. Bariumhydrat in 2 Liter Wasser bringt, 100 Cc. Brom zufügt, umschüttelt und dann eine etwas abgekühlte Lösung von 300 Grm. Bariumhydrat in 1 Liter heissen Wassers zersetzt. Die Natriumlösung erhält man durch Auflösen von 100 Grm. Natriumhydrat in 250 Cc. Wasser und schliessliches Zufügen von 25 Cc. Brom, wenn die Auflösung des Aetznatrons kalt geworden ist. 50 Cc. dieser Natriumlösung reichen aus 130—150 Cc. Stickgas zu entwickeln. — Das Stickgas sammelt der Verf. in dem von ihm „Azotometer" genannten Apparate. Damit die Messung des Stickgases möglichst genau ausfalle, darf die über der Flüssigkeit im Zersetzungsgefässe enthaltene Luftmenge nie mehr als 15—20 Cc. betragen. Die Entwicklung des Stickgases darf nicht zu stürmisch sein, weil sonst leicht Ammoniak mitgerissen wird. — Die Flüssigkeitsmenge, mit der das Natriumhypobromit verdünnt wird, darf nicht zu gross sein, sonst treten Fehler durch die Absorption des Stickgases ein. Nennenswerth war dieser Fehler aber erst, als 50 Cc. der Natriumflüssigkeit mit 800 Cc. Wasser verdünnt war. Die Flüssigkeitsmenge soll sich richten nach der Stickgasmenge, die man austreiben will. 3—5 Cc. Stickgas treibt man aus einer Flüssigkeitsmenge aus, die in einem Kolben mit 50 Cc. Inhalt Raum findet. Sollen 10—20 Cc. Stickgas entwickelt werden, so kann die Gesammtflüssigkeitsmenge 200—250 Cc. betragen. 25—80 Cc. Stickgas erlauben eine Flüssigkeitsmenge von 300—400 Cc. — Den Zersetzungsgefässen giebt Knop jetzt folgende Einrichtung: Die bromirte Lauge kommt in ein weithalsiges Gefäss, das etwa 250 Cc. Inhalt hat. Diese Flasche kann geschlossen werden durch einen Kautschukstopfen, der eine mit Glashahn versehene oben in eine Spitze ausgezogene Glasröhre trägt. Die zu zersetzende Substanz kommt in eine kleinere Flasche, die leicht durch den Hals des grösseren Gefässes geschoben werden kann. Der Hals dieser kleineren Flasche ist schräg abgeschnitten und abgeschliffen, er kann durch eine auch abgeschliffene Glasplatte geschlossen werden. Man füllt nun diese kleinere Flasche, welche die Substanz enthält, mit Wasser ganz an, ihr oberer Rand und die Glasplatte sind mit Talg bestrichen, so dass der Verschluss dicht ist. Die Glasplatte wird excentrisch auf die schräge Oeffnung gedrückt. So vorbereitet wird nun die kleinere Flasche an einem Faden mit dem Halse nach unten gekehrt in das grössere Gefäss gehängt, so dass die Glasplatte unter der zersetzenden Flüssigkeit ist. Das grössere Gefäss wird geschlossen, während der Glashahn offen ist, dann mit dem Azotometer verbunden. Durch Schütteln kann nun die Glasplatte leicht gelöst werden, die Flüssigkeiten wirken auf einander ein. Die erste stürmische Gasentwicklung findet in dem kleineren Gefässe statt, Ammo-

niak kann nicht in das Azotometer treten. Wird die Entwicklung ruhiger, so schliesst man den Glashahn, nimmt das grosse Gefäss vom Azotometer fort und schüttelt einmal tüchtig um. Dadurch bringt man das Gas aus dem kleinen Gefässe heraus. Das grosse wird nun schnell wieder mit dem Azotometer verbunden und die wieder frei gewordene Menge Stickgas aus dem Zersetzungsapparat in die Messröhre geleitet. Zur Zersetzung von nichtflüchtigen Stickstoffverbindungen wendet Knop Glasgefässe an, die durch eine Scheidewand in zwei Zellen getheilt sind, von der die eine die gebromte Lauge, die andere die stickstoffhaltige Substanz aufnimmt.

Isomere Toluylen-Diamine.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

1. *Para-Meta-Toluylen-Diamin* $pmC_7H_6(NH_2)_2$. Diese Form des Toluydendiamins wurde von Hofmann (Jahresb. f. Ch. u. s. w. 1861, 512) genau untersucht und entsteht durch Reduktion des Dinitrotoluols. Es schmilzt bei 99° und siedet bei 280°. Um weitere Anhaltspuncte zum Vergleichen der isomeren Formen zu haben, analysirten wir das

schwefelsaure Salz $C_7H_6(NH_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen prismatischen, glasglänzenden Krystallen, die sich leicht röthen. Durch Alkohol wird es aus seiner wässerigen Lösung in Krystallen gefällt. 100 Th. H_2O lösen bei 19,5° = 5,58 Th. Salz. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert dieses Toluylendiamin keinen chinonartigen Körper.

2. *Para-Ortho-Toluylendiamin* $p\text{-}oC_7H_6(NH_2)_2$. Wird durch Reduktion des nitrirten pToluidins mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der trockne Rückstand mit pulverisirtem Aetzkalk innig gemengt und im Verbrennungsrohre erhitzt. Die freie Base destillirt in Form blendend weisser Schuppen über. Das p-oToluylendiamin siedet constant und unzersetzt bei 265°, schmilzt bei 88,5°, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, leichter noch in siedendem. Die wässrige Lösung der Base ist sehr wenig beständig und färbt sich an der Luft nach einiger Zeit. *Das salzsaure Salz* krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das schwefelsaure Salz $C_7H_6(NH_2)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Es wurde aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und so in Form blendend weisser perlmutterglänzender Schuppen erhalten. 100 Th. H_2O lösen bei 19,5° = 9,29 Th. Salz. Die freie Base und deren

Salze oxydiren sich an der Luft weit leichter als das p-mToluylendiamin.

3. *Meta-Ortho-Toluylendiamin* m-o$C_7H_6(NH_2)_2$ wird wie die vorhergehende Base aus nitrirtem Metatoluiden dargestellt. Nach der Reduktion krystallisirt aus der erkalteten Lösung das *Zinnchlorür-Doppelsalz des m-oToluylendiamins* $C_7H_6(NH_2)_2.2HCl.SnCl_2$ in blassgelben Tafeln und Blättern. Das Zinndoppelsalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das trockne salzsaure Salz mit Aetzkalk destillirt. Das m-o-Toluylendiamin ist farblos, krystallisirt, schmilzt gegen 80⁰ und siedet constant und unzersetzt bei 270⁰. Die freie Base ist an der Luft noch unbeständer als das p-oToluylendiamin und färbt sich selbst in trocknem Zustande sehr bald dunkelblau, weshalb auch der Schmelzpunct sich nicht immer scharf bestimmen lässt.

Das schwefelsaure Salz $C_7H_6(NH_2)_2.H_2SO_4$ ist wasserfrei, pulvrig und in kaltem Wasser wenig löslich. In heissem Wasser ist es leichter löslich, doch scheidet diese Lösung beim Erkalten nichts aus, und das Salz wird erst durch Alkohol daraus gefällt. 100 Th. H_2O lösen bei $11{,}5^0 = 0{,}84$ Th. Salz.

In folgender Tabelle sind die drei Toluylendiamine der bessern Uebersicht halber zusammengestellt.

		Para-Meta	Para-Ortho	Meta-Ortho
Schmelzpunct		99^0	$88{,}5^0$	80^0
Siedepunct		280^0	265^0	270^0
das H_2SO_4 Salz	bildet	lange Prismen	Schuppen	pulvrig
	enthält	$2H_2O$	$1^1/_2H_2O$	—
	100 Th. H_2O lösen	5,58 Th. $(19{,}5^0)$	9,29 $(19{,}5^0)$	084$(11{,}5^0)$

St. Petersburg, März 1871.

Ueber einige Derivate des Meta-Toluidins.

Von E. Wroblevsky.

Für die Fortsetzung meiner Untersuchungen bedurfte ich einer grösseren Menge Meta-Toluidins. Die Trennung dieser Base vom Para-Toluidin nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg (Lösen der Acetylderivate in 4 Theilen Eisessig und Fällen mit 80 Thln. Wasser) erschien in diesem Falle zu umständlich. Erhitzt man das rohe Toluidin (Gemenge der Para- und Meta-Form) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Eisessig 16 Stunden lang zum Sieden in einem Kolben mit Steigrohr, so erstarrt das Meiste beim Erkalten, ein ansehnlicher Theil Toluidin bleibt aber unverbunden und wird beim

Destilliren wieder gewonnen. Erhitzt man dieses Toluidin mit der erforderlichen Menge Eisessig, so tritt das Erstarren der erkalteten Masse erst nach 3 Tagen ein und besteht jetzt aus *reinem Meta-Acet-Toluid.* Der Schmelzpunct der rohen, nur durch Destillation abgeschiedenen Verbindung lag bei 98⁰ (statt bei 105⁰), doch zeigte der Körper die Löslichkeit des Meta-Acettoluids, und die daraus dargestellten Derivate erwiesen sich nicht nur als total verschieden von den entsprechenden Derivaten des Para-Acettoluids, sondern dieselben wurden unmittelbar von seltener Schönheit und Reinheit erhalten. Auch dieses spricht für die Reinheit des nach dem angegebenen Verfahren abgeschiedenen Meta-Toluidins.

Brom-Acettoluid $C_7H_6Br(NH.C_2H_3O)$. Meta-Acettoluid in Wasser vertheilt und tropfenweise mit Brom übergossen bromirt sich leicht. Die Reaction ist lebhafter als beim Para-Toluid, doch bildet sich nebenbei nur sehr wenig Harz. Die reine Verbindung krystallisirt in schönen, langen, glänzenden Nadeln. Schmilzt bei 156—7⁰. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Genau derselbe Körper entsteht beim Behandeln des weiter unten beschriebenen Bromtoluidins mit Chloracetyl, wodurch ebenfalls die Reinheit des Körpers erwiesen ist.

Bromtoluidin $C_7H_6Br.NH_2$ entsteht leicht beim Zersetzen des Acetylderivats mit alkoholischem Kali. Es erstarrte völlig nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf und krystallisirt in grossen schönen Oktaëdern. Schmilzt bei 57⁰ und siedet unter völliger Zersetzung gegen 240⁰. Leicht löslich in Weingeist, sehr schwer in Wasser. Die geschmolzene Substanz erstarrt langsam.

Das *salzsaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.HCl$ krystallisirt leicht aus Wasser in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden, prismatischen Krystallen. Löslich in Weingeist. Sublimirt wie Salmiak. Wird aus der wässrigen Lösung durch conc. Salzsäure gefällt.

Das schwefelsaure Salz $(C_7H_6Br.NH_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in schönen perlmutterglänzenden, weissen Blättchen.

Das *salpetersaure Salz* $C_7H_6Br.NH_2.HNO_3$ krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die einen Stich ins röthliche haben. Schmilzt unter Zersetzung bei 183⁰. — 100 Th. Wasser lösen bei 17⁰ = 4,92 Th. Salz.

Das salpetersaure Salz in bekannter Weise mit salpetriger Säure und Alkohol zerlegt, lieferte *Ortho-Bromtoluol*, welches bei 182⁰ kochte, und durch Chromsäurelösung oxydirt in bei 153⁰ schmelzende *Ortho-Brombenzoesäure* überging.

o-mDibromtoluol $C_7H_6Br_oBr_m$ wurde durch Zerlegen des Perbromids $C_7H_6Br.N_2Br_2$, aus obigem Bromtoluidin bereitet, mit absolutem Alkohol erhalten. Aus 30 Grm. des salpetersauren Bromtoluidins wurden 26 Grm. (statt 30) des Dibromtoluols gewonnen. Dasselbe erstarrt nicht bei —20⁰ und siedet bei 237⁰. Es liefert ein in Nadeln krystallisirendes, bei 87,5⁰ schmelzendes *Nitroderivat*, aus welchem ein in seideglänzenden Prismen krystallisirendes, bei 83⁰ schmel-

zendes *Dibromtoluidin* gewonnen wurde. Diese Derivate sind, wie man sieht, völlig identisch mit den entsprechenden Derivaten des in dieser Zeitschr. N. F. 6, 239 beschriebenen *Dibromtoluols*, welches ich durch Bromiren des Ortho-Bromtoluols erhielt. Demnach nimmt beim Bromiren des o-Bromtoluols das Brom die *Metastelle* ein.

Drückt man die Ortho-stelle durch 1,2 und die Meta-stelle durch 1,3 aus, so findet eine Anziehung der Bromatome im Toluol statt, denn ich habe früher nachgewiesen (diese Zeitschr. N. F. 6, 239), dass das direct erhaltene Dibromtoluol verschieden ist von dem aus oBrom-pToluidin (1, 2, 4) bereiteten. Genau dasselbe findet nun, wie aus Obigem folgt, auch beim Orthotoluol statt. Beim Bromiren des pToluidins findet aber dann eine Abstossung und beim mToluidin eine Anziehung zwischen NH_2 und Br statt.

Dibrom-mToluidin $C_7H_5Br_oBr_x(NH_2)_m$ erhält man durch Einleiten von durch Brom (4 Atome) streichende Luft in eine wässrige Lösung von salzsaurem mToluidin. Die Reaction ist lebhafter als beim pToluidin. Man destillirt die gebildete Base, nach Zusatz von genügend Kalk, mit Wasserdämpfen ab. Der Körper krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Nadeln. Leicht löslich in Weingeist, kaum in Wasser. Schmelzpunct 50°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Der Körper ist isomer mit den bereits beschriebenen *drei* Dibromtoluidinen. (Diese Zeitschr. N. F. 5, 461 und 6, 239.)

oBrom-mKressol $C_7H_6Br_o(HO)_m$ erhält man aus dem oben beschriebenen oBrom-mToluidin, durch Behandeln mit salpetriger Säure. Der Körper krystallisirt in prächtigen, goldglänzenden, langen Nadeln. Schwer löslich in Weingeist, kaum in Wasser, die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ schwach grün gefärbt. Schmilzt bei 88,5° und siedet nicht ohne Zersetzung. Der Körper hat einen schwachen Geruch.

St. Petersburg, März 1871.

Beiträge zur Chemie der Superphosphate.

Von K. Birnbaum.

Es wird häufig beobachtet, dass ein Theil der in Superphosphaten enthaltenen löslichen Phosphate nach einiger Zeit wieder in unlöslichen Zustand übergeht. Die Ursachen dieser Erscheinung zu ermitteln war die Aufgabe einer Reihe von Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Packard ausführte. In neuester Zeit sind von verschiedenen Seiten Arbeiten bekannt geworden, die ein ähnliches

Ziel verfolgen; das hat uns veranlasst, diese Notizen zu veröffentlichen, obgleich wir unsere Arbeiten noch nicht abgeschlossen haben.

In England (Zeitschr. analyt. Chem. 1870. 524) nennt man diese wieder unlöslich gewordenen Phosphate „reducirte" und man hat nach einem Lösungsmittel gesucht, welches die reducirten Phosphate auflöse, die überhaupt nicht aufgeschlossenen Phosphorite aber unverändert liesse. Man ist dort der Ansicht, dass diese reducirten Phosphate den Pflanzen ebenso als Nahrung dienen könnten, als die löslichen. Immer ist man in England von der Voraussetzung ausgegangen, auch die wieder unlöslich gewordene Phosphorsäure sei an Calcium gebunden und hat nun Salze gesucht, welche frisch gefälltes Calciumphosphat auflösen oder die Phosphorsäure aus ihnen in Lösung brächten, die natürlichen Phosphate aber nicht veränderten. Bis jetzt hat man ein solches Salz nicht gefunden, schwerlich wird überhaupt ein Mittel existiren, die Menge des reducirten Phosphates direct zu bestimmen; wie wir später zeigen werden, kann das Unlöslichwerden der Phosphorsäure durch sehr verschiedene Ursachen herbeigeführt werden. Wir haben es für richtiger gehalten, zunächst das Monocalciumphosphat näher zu studiren, namentlich die Verhältnisse festzustellen, unter denen die Phosphorsäure in ihm unlöslich werden kann und dann Mittel zu ersinnen, diese Verhältnisse bei der Fabrikation von Superphosphat auszuschliessen.

Zuerst haben wir uns die Frage vorgelegt, ob nicht ein Theil der Löslichkeitsabnahme nur scheinbar sein könnte, ob nicht bei den analytischen Arbeiten Fehler begangen werden könnten, welche den Phosphorsäuregehalt des Superphosphates kleiner erscheinen liessen, als er in Wirklichkeit ist, wir haben also zuerst einige Eigenschaften des Monocalciumphosphats studirt, welche die Phosphorsäurebestimmung beeinflussen können.

Wir benutzten bei unseren Arbeiten reines Monocalciumphosphat. Frisch gefälltes und vollkommen ausgewaschenes Dicalciumphosphat lösten wir auf in gewöhnlicher, aus Phosphor und Salpetersäure erhaltener Phosphorsäure und verdunsteten die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Wasser bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung wurde das Salz gereinigt. Die von der letzten Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreiten, ziemlich harten Krystalle verloren über Schwefelsäure getrocknet ihren Glanz nicht. Die Analyse führte dann zu der Zusammensetzung: $CaH_4P_2O_8 + H_2O$ (gef. 22,3 CaO — 56,8 P_2O_5 — 21,6 H_2O; ber. 22,2 CaO — 56,4 P_2O_5 — 21,4 H_2O). Das Salz war in kaltem Wasser vollständig löslich und nach monatlangem Aufbewahren zeigte es, aufs Neue über Schwefelsäure getrocknet, dasselbe Verhalten und dieselbe Zusammensetzung. An der Luft stehend aber nahm das Präparat in seinem Phosphorsäuregehalte rasch ab, es vermehrte durch Wasseranziehung aus der Luft sein Gewicht sehr stark. Die hygroskopische Eigenschaft des Salzes ist schon bekannt, jedoch hat man die Gewichtszunahme, welche durch die Wasseranziehung her-

beigeführt wird, nie quantitativ ermittelt und hat auch bei den Superphosphatanalysen keine Rücksicht darauf genommen. Bedenkt man aber, dass 0,5420 Grm. von dem über Schwefelsäure getrockneten Salze in feuchte Luft gebracht nach 2 Tagen 0,6455 Grm., nach 4 Tagen 0,6965, nach 6 Tagen 0,7625, nach 8 Tagen 0,8525, nach 10 Tagen 0,8900, nach 12 Tagen 0,9455, nach 14 Tagen 1,0250, nach 16 Tagen 1,0715, nach 20 Tagen 1,1945, nach 28 Tagen 1,6675 Grm. wogen, dass also das Gewicht des löslichen Calciumphosphats in 16 Tagen etwa sich verdoppelt, in 4 Wochen aber mehr als verdreifacht, so dass nur in Folge der Wasseranziehung aus der Luft der Phosphorsäuregehalt in 16 Tagen von 56,8 Proc. auf 28,7, in 28 Tagen auf 18,5 Proc. sinkt, so leuchtet ein, dass bei der Analyse von Superphosphaten der Wassergehalt mehr berücksichtigt werden muss, als bisher geschehen ist. Allerdings war schon nach 10 Tagen an dem Präparate der Anfang von Flüssigkeitsbildung zu bemerken, so weit wird man die Wasseranziehung in der Praxis nie kommen lassen, aber die Gewichtszunahme durch Wasseranziehung ist auch vorher schon so bedeutend, dass es durchaus geboten erscheint, bei den Analysen von Superphosphaten ausser dem Phosphorsäuregehate auch den Wassergehalt anzugeben, ähnlich wie es nach nach dem Vorschlage von Fresenius und Will bei den Pottaschenanalysen geschieht.

Das Verhalten des Monocalciumphosphates bei höherer Temperatur haben wir näher untersucht, um die bei der Bestimmung des Wassergehaltes in Superphosphaten anzuwendenden Verhältnisse kennen zu lernen. Bei 100° verliert das über Schwefelsäure getrocknete Salz nur das eine Molecül Krystallwasser (7,3 Proc.), bei dieser Temperatur bleibt die in kaltem Wasser langsam aber vollkommen lösliche Verbindung $CaH_4P_2O_8$ zurück. Stärker erhitzt erleiden die Krystalle erst wieder einen nennenswerthen Verlust, wenn man sie über 150° erwärmt. Bei 150° getrocknet (der Verlust betrug 7,9 Proc.) ist das Salz in Wasser noch vollkommen löslich. Die wässrige Lösung enthielt von den ursprünglich löslichen 56,8 Proc. P_2O_5 noch 52 und sie gab mit Silbernitrat noch einen rein gelben Niederschlag. Der in Wasser nicht mehr lösliche, sehr geringe Theil erwies sich in Salpetersäure gelöst als wesentlich aus gewöhnlichem Phosphat bestehend, eine geringe Menge von Pyrophosphat konnte in dem Silberniederschlage erkannt werden. Auf 200° bis zum constanten Gewichte erhitzt, verlor das Salz 17,2 Proc. Wasser und war dann nur noch zum Theil in kaltem Wasser löslich. In dieser wässrigen Lösung fanden wir nur 29,6 Proc. P_2O_5. Auch diese auf 200° erhitzte Masse war noch sehr hygroskopisch, nach 48stündigem Stehen in feuchter Luft nahmen 0,335 Grm. bis zu 0,460 Grm. an Gewicht zu. Sogut die wässrige Auflösung, als die salpetersaure Lösung des in Wasser nicht löslichen Theiles gaben mit Silbernitrat (die saure Lösung natürlich nach Zusatz von Ammoniak) rein weisse Niederschläge. Die wässrige Lösung gab mit Chlorbarium eine weisse Fällung, die in

Salzsäure gelöst durch Zusatz von Natriumacetat wieder erschien, sie enthielt also Metaphosphorsäure; die saure Lösung des in Wasser unlöslichen Restes gab aber mit Chlorbarium und Natriumacetat versetzt nur eine unbedeutende Trübung, sie enthielt mithin wesentlich Pyrophosphat. Dieses eigenthümliche Verhalten des Monocalciumphosphates lässt sich ungezwungen in folgender Weise erklären. Unten werden wir noch näher angeben, dass schon in wässriger Lösung beim Sieden das $CaH_4P_2O_8$ zerfällt in $CaHPO_4$ und H_3PO_4. Dieselbe Zersetzung wird auch bei dem trockenen Salze eintreten. Erhitzt man nun das feste Salz wenig über 100°, so reicht die freie Phosphorsäure bei nachheriger Behandlung mit Wasser aus, um das Dicalciumphosphat allmälig in Lösung zu bringen. Bei 200° aber ist das Dicalciumphosphat in Pyrophosphat, die freie Phosphorsäure in Metaphosphorsäure übergegangen. Die Gleichung $2(CaH_4P_2O_8 + H_2O) = Ca_2P_2O_7 + H_2P_2O_6 + 5H_2O$ verlangt einen Gewichtsverlust von 17,6 Proc., gefunden wurden, wie oben angegeben, 17,2 Proc. Vom Wasser wird natürlich nachher die Metaphosphorsäure leicht gelöst, diese Lösung wirkt aber nur sehr schwer auf das Pyrophosphat ein, deshalb findet man in dem wässrigen Auszuge des auf 200° erhitzten Salzes nur wenig über die Hälfte des Phosphorsäuregehaltes von dem ursprünglichen Präparate. Eine Temperatur, bei der nur Pyrophosphat vorhanden wäre, haben wir nicht finden können. Ueber 200° erhitzt bläht sich das Salz stark auf, schmilzt und verliert erst beim Glühen den Rest des Wassers, unter lebhaftem Spritzen. Reines Metaphosphat (CaP_2O_6) bleibt zurück. Beim Glühen des Salzes für sich geht immer Phosphorsäure verloren. Statt eines Gewichtsverlustes von 21,6 Proc., den der Wassergehalt der Verbindung veranlassen würde, verlor das Salz immer 24—25 Proc. beim directen Glühen. Erst beim Erhitzen nach Zusatz von reinem Kalk (gebrannter Marmor) wurde der richtige Gewichtsverlust beobachtet. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass man beim Trocknen des Superphosphates wenig über 100° gehen darf, wenn man das Monocalciumphosphat löslich behalten will. Bei dieser Temperatur verlieren aber andere im Superphosphat enthaltene Salze z. B. der Gyps das Wasser schwer ganz vollständig. Am sichersten kommt man wohl zu genauen Wasserbestimmungen im Superphosphat, wenn man es mit dem gleichen Gewichte frisch durchgeglühten, ganz kohlensäurefreien Kalkes gemischt schwach durchglüht.

Bei der Phosphorsäuretitration mit Uranlösung darf man die wässrige Lösung der Superphosphate niemals zum Sieden erhitzen, ehe man freie Essigsäure zugesetzt hat, es entsteht sonst, wenn die Lösung einigermassen concentrirt ist, ein krystallinischer Niederschlag. Auch Vorbringer hat letzthin (Zeitschr. analyt. Chem. 1870. 457) diese Fällung beobachtet, er wurde durch seine Analysen zu der Zusammensetzung des Niederschlages geführt: $3CaHPO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Bei mehrfachen Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Salzes kamen wir zu Zahlen, die der Formel $CaHPO_4$ entsprechen. (Glüh-

verlust ber. 6,6 Proc., gef. 6,4 Proc.) In der Siedhitze zerfällt also das Monocalciumphosphat nach der Gleichung $CaH_4P_2O_8 = CaHPO_4 + H_3PO_4$ Indessen wird in der Siedhitze niemals alles Calcium gefällt, auch bei Kochtemperatur hält die freie Phosphorsäure viel Dicalciumphosphat in Lösung und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. Beim Erkalten verschwindet der in Siedhitze entstandene Niederschlag.

1 Grm. Monocalciumphosphat in 20 Cc. gelöst lieferte beim Kochen 0,160 Grm. $CaHPO_4$.
4 „ „ „ 50 „ „ „ „ „ 0,0714 „ „
0.5 „ „ „ 50 „ „ „ „ „ gar keine Fällung.

Durch Zusatz von freier Essigsäure kann diese Fällung von Dicalciumphosphat verhindert werden; in einer kalt hergestellten Lösung von 0,5 Grm. Monocalciumphosphat in 15 Cc. Wasser entstand erst dann keine Fällung beim Sieden, wenn auf 1 Mol. P_2O_5 9 Mol. $C_2H_4O_2$ zugesetzt werden, 1 Gewichtstheil Phosphorsäure verlangt also 4 Gewichtsth. freie Essigsäure.

Die kalt bereitete wässrige Auflösung des Superphosphates macht man zum Zwecke der Titration mit Uranlösung durch Zusatz einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung von Natriumacetat essigsauer. Die freie Essigsäure ist hier durchaus nöthig, denn durch eine Lösung von Natriumacetat wird das Monocalciumphosphat direct zersetzt. Das Entstehen eines Niederschlages unter diesen Verhältnissen wurde auch von Vorbringer (a. a. O.) beobachtet, dasselbe aber nicht näher untersucht. Die zuerst flockige Fällung wird in kurzer Zeit krystallinisch und zeigt dann mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet einen prachtvollen Perlmutterglanz. In Krystallen bis zu 1 Mm. Durchmesser erhielten wir diesen Körper, als eine verdünnte Lösung des Monocalciumphosphates mit Natriumacetat versetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und langsam verdunstet wurde. Ueber Schwefelsäure getrocknet besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung $CaHPO_4 + 2H_2O$, er besteht also aus derselben Verbindung, welche Baer (Ann. Chem. Pharm. 68, 255) erhielt durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung von Natriumphosphat, welche Perey (Jahresber. 1849. 230) bekam durch Verdampfen einer Lösung von $CaHPO_4$ in kohlensäurehaltigem Wasser, welche Bödeker erzeugte (Ann. Ch. Pharm. 69, 206)durch Einwirkung von $CaHPO_4$ auf $CaH_4P_2O_8$, welche Drevermann (Ann.Ch. Pharm. 87, 120) darstellte durch Diffusion von Chlorcalcium gegen Natriumphosphat und welche Vorbringer (a. a. O.) erhielt durch Verdampfen einer Lösung von $Ca_3P_2O_8$ in Essigsäure. Dieselbe Zusammensetzung erkannte Wöhler (Ann. Chem. Pharm. 51, 437) an dem Belagenstein, einer Concretion im Hausen des Caspischen Meeres und dieselbe Verbindung bildet den von Moore (d. Z. N. F. 1, 520) und Julien (Jahresber. 1865. 908) als Concretion im Guano gefundenen Brushit.

Auch diese Abscheidung von Dicalciumphosphat kann vermieden werden durch Zusatz von freier Essigsäure. Wenn aber auch in der Kälte die Fällung schon durch Anwendung von 1 Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. P_2O_5 verhindert wird, sind doch wieder zur Verhütung der

Abscheidung in der Siedhitze 9 Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol P_2O_5 nothwendig.

Der Grund dieser Zersetzung des Monocalciumphosphates durch Natriumacetat konnte nur darin liegen, dass die Phosphorsäure zum Theil an Natrium gebunden wurde und dass die dadurch frei werdende Essigräure nicht ausreichte, um das abgeschiedene Dicalciumphosphat in Lösung zu halten. Gewöhnlich nimmt man allerdings an auf Grund der Beobachtungen von A. Crum (Ann. Chem. Pharm. 63, 394), dass freie Säuren in der Weise auf Calciumphosphate einwirken, dass neutrale Calciumsalze dieser Säuren entstehen, dass aber ein Atom Calcium an Phosphorsäure gebunden bliebe. Dass ein neutrales Alkalisalz fällend auf Monocalciumphosphat einwirken könne, ist danach gar nicht anzunehmen. Wenn wirklich durch Natriumacetat das Monocalciumphosphat nach der Gleichung $CaH_4P_2O_8 + NaC_2H_3O_1 = CaHPO_4 + NaH_2PO_4 + C_2H_4O_2$ zersetzt würde, so reichte die freiwerdende Essigsäure doch aus, um nach der Reaction $2CaHPO_4 + 2C_4H_4O_2 = CaC_4H_6O_4 + CaH_4P_2O_8$ alles Dicalciumphosphat wieder zu lösen. Das war hier offenbar nicht der Fall. Es musste die Löslichkeit von dem durch Natriumacetat gefällten Dicalciumphosphat in Essigsäure bestimmt werden. Die Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, höhere Temperatur beeinträchtigt die Löslichkeit, auch konnte leicht Essigsäure beim Erhitzen verloren gehen. Abgewogene Mengen von $CaHPO_4$ wurden mit bestimmten Mengen Essigsäure von bekanntem Gehalte übergossen, unter öfterem Umrühren etwa 24 Stunden damit in Berührung gelassen, dann filtrirt und der ungelöste Rest gewogen. Das $CaHPO_4$ war durch Natriumacetat gefällt und über Schwefelsäure getrocknet, die unten angegebenen Gewichtsmengen sind auf wasserfreies Salz berechnet. Die angewandte Essigsäure enthielt im Cc. 0,1203 Grm. $C_2H_4O_2$.

0,797 Grm. $CaHPO_4$ wurden mit 50 Cc. Wasser und 5 Cc. der Essigsäure 24 Stunden behandelt, ungelöst blieben dann 0,354 Grm., gelöst waren 0,443 Grm. $CaHPO_4$ entsprechend 0,231 Grm. P_2O_5.

0,821 Grm. $CaHPO_4$ wurden genau ebenso behandelt. Nach 24 Stunden waren ungelöst 0,376 Grm. gelöst waren 0,445 Grm. $CaHPO_4$ entsprechend 0,232 Grm. P_2O_5.

1,2788 Grm. $CaHPO_4$ wurden mit 100 Cc. Wasser und 15 Cc. der Essigsäure 24 Stunden behandelt, ungelöst waren dann 0,223 Grm., gelöst waren 1,055 Grm. $CaHPO_4$, hier also hatten 5 Cc. der Essigsäure gelöst 0,352 Grm. $CaHPO_4$ entsprechend 0,184 Grm. P_2O_5.

Aus diesen Beobachtungen folgt zunächst, dass eine bestimmte Menge Essigsäure um so mehr Phosphat in Lösung bringt, je mehr sie mit Wasser verdünnt ist, eine Thatsache, die schon öfter beobachtet wurde. Unter den obigen Verhältnissen bringen 0,6015 Grm. $C_2H_4O_2$ aus Dicalciumphosphat 0,231—0,184 Grm. P_2O_5 in Lösung. Die Gleichung von Crum verlangt, dass 120 Grm. Essigsäure 142

Grm. Phosphorsäure in Lösung überführen, also 0,60 Grm. $C_2H_4O_2$ 0,71 Grm. P_2O_5, höchstens also etwa der dritte Theil der theoretischen Menge an Phosphorsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur von Essigsäure in Lösung gebracht, wenn diese auf Dicalciumphosphat einwirkt.

Nach Ermittelung dieser Verhältnisse konnten wir finden, wie viele Molecüle Natriumacetat bei der Fällung von $CaHPO_4$ aus $CaH_4P_2O_8$ in Wirkung treten. Je 1 Grm. Monocalciumphosphat wurde in 50 Cc. Wasser von 14°C gelöst und die Lösung mit 4 Cc. einer Auflösung von Natriumacetat versetzt, die in 1 Cc. 0,248 Grm. $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ enthielt. Nach 24 Stunden wurde der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen. Bei 2 Versuchen wurden so gefunden 0,3397 und 0,3407 Grm. $Ca_2P_2O_7$ und darin sind enthalten 0,190 und 0,1905 Grm. P_2O_5. Das angewendete Monocalciumphosphat war nicht ganz trocken, es enthielt 53,4 Proc. P_2O_5, je 1 Grm. also 0,534 Grm. P_2O_5. Davon die Hälfte ist 0,267 Grm. Diese Menge hätte nach der Gleichung $CaH_4P_2O_8 = CaHPO_4 + H_3PO_4$ unlöslich werden sollen, statt dessen waren gefällt 0,190 Grm. P_2O_5, durch die frei gewordene Essigsäure war hier also 0,267—0,190=0,077 Grm. P_2O_5 in Lösung gebracht. Oben reichten 0,6015 Grm. Essigsäure aus, um bei der Einwirkung auf Dicalciumphosphat 0,184+0,231 Grm. P_2O_5 zu lösen, die hier aufgelösten 0,077 Grm. P_2O_5 verlangen also 0,251—0,200 Grm. Essigsäure. Auf 0,534 Grm. P_2O_5 in Form von Monocalciumphosphat wurden mithin beim Versetzen mit Natriumacetat 0,251—0,200 Grm. Essigsäure frei, das ist auf 1 Mol. P_2O_5 in Grammen ausgedrückt, auf 142 Grm. P_2O_5 66—53 Grm. im Mittel 59,5 Grm. also nahezu auch 1 Molecül Essigsäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$CaH_4P_2O_8 + NaC_2H_3O_2 = CaHPO_4 + NaH_2PO_4 + C_2H_4O_2.$$

Wie das Natriumacetat wirken auch die Acetate der übrigen Alkalimetalle und es gelang uns bei der Anwendung von neutralem Kaliumacetat aus dem Filtrat von dem Niederschlage beim langsamen Verdunsten die bekannten quadratischen Krystalle von der Zusammensetzung KH_2PO_4 zu erhalten. Schon bei den obigen Versuchen waren durch die 4 Cc. der Lösung von Natrinmacetat etwa 2 Mol. Natriumacetat auf 1 Mol. Monocalciumphosphat in Anwendung gekommen, man sieht also, dass auch bei einem Ueberschusse des ersteren Salzes nicht mehr als 1 Mol. Essigsäure frei wird. Ein grosser Ueberschuss des Acetates kann allerdings von Einfluss sein, weil das Dicalciumphosphat merklich löslicher in einer Lösung von Natriumacetat ist, als in Wasser. Bei 14°C lösen 100 Cc. Wasser 0,0135—0,0152 Grm. $CaHPO_4 + 2H_2O$ auf, beim Kochen trübt sich die Lösung und es fallen beim Sieden wieder 0,0063 Grm. $CaHPO_4 + 2H_2O$ nieder. 100 Cc. einer Lösung von Natriumacetat, welche 1,944 Grm. des Salzes enthielten, waren bei 14° im Stande, 0,0746 Grm. $CaHPO_4 + 2H_2O$ zu lösen und beim Kochen lieferte diese Lösung

einen Niederschlag, der 0,0301 Grm. $CaHPO_4 + 2H_2O$ entsprach.

Man kann uns vorwerfen, dass wir das bei unseren Versuchen benutzte Monocalciumphosphat auf andere Weise dargestellt haben als es bei der Fabrikation des Superphosphates geschieht, und dass möglicher Weise die Salze, welche in den als Düngemittel verwandten Superphosphaten enthalten sind, die Eigenschaften des Monocalciumphosphates wesentlich beeinträchtigen können.

Was den ersten Punct betrifft, so haben wir durch Lösen von gebrannten Knochen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Wiederauflösen des ausgewaschenen Niederschlages in einer solchen Menge von Salzsäure, die zur vollständigen Lösung nicht ausreichte, eine Flüssigkeit gewonnen, die dem wässrigen Auszuge eines Superphosphates entspricht. Auch diese trübte sich beim Kochen, gab mit Natriumacetat einen Niederschlag, verhielt sich also ganz wie eine wässrige Lösung des oben beschriebenen Monocalciumphosphates.

Den Einfluss der Salze, welche neben dem Monocalciumphosphat in dem Superphosphat enthalten sind, auf die obigen Eigenschaften des löslichen Phosphates haben wir besonders untersucht. Die Löslichkeit von dem Tricalciumphosphat in Salzlözungen ist schon wiederholt, namentlich von Liebig, Wackenroder, Bret, Mène, Völcker u. A. studirt und man hat beobachtet, dass besonders Lösungen von Ammoniumsalzen im Stande sind, nicht unbedeutende Mengen des basischen Kalksalzes zu lösen. Die Verbindung $CaHPO_4$ aber ist in dieser Richtung noch unberücksichtigt geblieben. Allgemein diesen Gegenstand zu untersuchen lag nicht in unserer Absicht, wir haben uns die Frage zu beantworten gesucht, ob durch die neben dem Monocalciumphosphate im Superphosphate enthaltenen Salze die obige Zersetzung des sauren Salzes in $CaHPO_4$ und H_3PO_4 verhindert werden kann. Das käufliche Superphosphat enthält immer neben 1 Mol. Monocalciumphosphat 2 Mol. Gyps, eine etwaige Wirkung des Gypses haben wir deshalb zuerst studirt, sodann aber neben Gyps den Einfluss einiger der gewöhnlichen Düngsalze: Chlorammonium, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat, endlich Natriumsulfat.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass ein bestimmtes Gewicht des Monocalciumphosphates in Wasser gelöst mit der berechneten Menge von Gyps, (nachher auch der anderen Salze) versetzt, dann das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, filtrirt und im Filtrat der Phosphorsäuregehalt bestimmt wurde. Die Lösungen waren immer so concentrirt, dass das Monocalciumphosphat bei Abwesenheit der anderen Salze in der Siedhitze entschieden zersetzt worden wäre. Das hier benutzte saure Calciumphosphat war nicht ganz trocken, es enthielt 52,3 Proc. P_2O_5. Der angewandte Gyps war durch Fällung erzeugt, er enthielt nach dem Trocknen noch 22,24 Proc. H_2O. Um deshalb ein Gemisch von Monocalciumphosphat und Gyps zu erhalten wie in den Superphosphaten, waren zu 0,5 Grm. des Phosphates 0,64 Grm. des Calciumsulfates zuzusetzen.

Ein solchse Gemisch mit kaltem Wasser (15 Cc.) übergossen, einige Zeit geschüttelt, dann zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt lieferte 50,4 Proc. P_2O_5 in Lösung, also jedenfalls mehr als man ohne Zusatz von Gyps bekommen hätte, der Gyps wirkt demnach der Zersetzung des Monocalciumphosphates beim Kochen seiner Lösung entgegen. Wendet man mehr als 2 Mol. Gyps auf 1 Mol. Monocalciumphosphat an, so wird das Verhältniss nicht günstiger, Celciumsulfat allein reicht nicht aus, um die Zersetzung des Monocalciumphosphates ganz zu verhüten.

Setzen wir aber ausser Gyps auch noch andere neutrale Salze, namentlich Alkalisalze zu, so war es möglich die Zersetzung des Phosphates beim Kochen vollständig zu hindern. Die übrigen Salze würden in concentrirten Lösungen von bestimmtem Gehalte angewandt, von denen ein bestimmtes Volum ein Mol. des betreffenden Salzes gegenüber dem Gemisch von 0,5 Grm. Phosphat und 0,64 Grm. Gyps entsprechend 1 Mol. Phosphat und 2 Mol. Gyps ausdrückte. So fanden wir, dass 4 Mol. Chlorammonium ausreichten, um die ganze Phosphorsäuremenge des Monocalciumphosphates auch beim Kochen gelöst zu erhalten. Vom Kaliumsulfat war nur $^1/_2$ Mol. nothwendig. Das Kaliumsulfat des Handels enthält meistens etwas Magnesiumsulfat, es stammt gewöhnlich aus Stassfurt, ein solcher Magnesiumgehalt ist schädlich, denn als zu einem Gemische von 1 Mol. $CaH_4P_2O_8$, 2 Mol. $CaSO_4$ und $^1/_2$ Mol. K_2SO_4 noch $^1/_2$ Mol. $MgSO_4$ zugesetzt wurde, fanden wir nach dem Kochen vor 42,8 Proc. P_2O_5 statt 52,3. Vom Natriumsulfat ist wenigstens 1 Mol. auf 1 Mol. Phosphat und 2 Mol. Gyps anzuwenden, um eine Zersetzung des Phosphats beim Kochen zu verhindern.

Der Grund, aus dem diese Salze der Abscheidung von Dicalciumphosphat entgegen wirken, liegt offenbar darin, dass die frei werdende Phosphorsäure den Salzen einen Theil ihrer Metalle entzieht und dass die dadurch freigemachte andere Säure das Dicalciumphosphat auflöst. Warum aber so verschiedene Mengen der verschiedenen Salze diese Wirkung äussern, dafürkönnen wir einen Grund nicht angeben, wir müssen uns einstweilen damit begnügen, diese Thatsachen festgestellt zu haben.

Die grosse Leichtigkeit, mit der das saure Calciumphosphat in Dicalciumphosphat und Phosphorsäure zerfällt, führte uns auch zu dem Versuche, ob schon durch Diffusion eine solche Trennung zu erreichen wäre. Das ist jedoch nicht der Fall. Von einer concentrirten Lösung des Monocalciumphosphats traten durch thierische Haut Calcium und Phosphorsäure in demselben Molecular-Verhältnisse in Wasser, in dem sie in der Lösung enthalten sind.

Unsere übrigen Versuche, welche dic Ursachen der „Reduction" des Monocalciumphosphates im Superphosphate, also die wirkliche Entstehung von unlöslichem Calciumphosphat zum Gegenstande haben, sind noch nicht beendet, wir behalten uns darüber nähere Mittheilungen vor.

Carlsruhe, März 1871.

Chem. Labor. des Polytechnicums.

Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperatur der Fette und derer Verbindungen. Von Fr. Rüdorff. — Die gewöhnliche Annahme, dass der Schmelzpunct und der Erstarrungspunct der Fette bei verschiedenen Temperaturen läge, hält der Verf. für unrichtig. Die bisherigen Methoden, bei denen man die Fette in oben und unten offene Röhrchen oder an der Kugel eines Thermometers in Wasser brachte und dieses allmälig erhitzte, bis das Fett von der Kugel oder im Röhrchen in die Höhe stieg, können keine richtigen Resultate geben, ein gewisses Erweichen der Fette nahm man für Schmelzen, der Schmelzpunct wurde also zu niedrig bestimmt und daraus erklärt sich auch die Thatsache, dass der Erstarrungspunct der Fette bedeutend höher gefunden wurde als der Schmelzpunct. Verf. hält es für durchaus nothwendig, dass die Thermometerkugel in der schmelzenden Masse sich befindet und dass man die Temperatur notirt, bei der der Stand des Thermometers und der sich erwärmenden oder abkühlenden Substanz wenn auch nur für einige Zeit constant bleibt. Aber auch dieser Methode gelingt es nicht, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Unter grösseren oder geringeren Schwankungen steigt das Thermometer stetig. Der Grund liegt in dem geringen Wärmeleitungsvermögen der geschmolzenen Fette. Verf. versuchte dieses Uebermass von Wärme, welches das Fett aufgenommen hatte, in der Weise zu beseitigen, dass er in die geschmolzene Masse festes Fett in fein vertheilter Form brachte. Aber dieses angeschmolzene Fett ballte sich zu einem Klumpen zusammen, die Temperatur der geschmolzenen Masse wurde kaum dadurch verändert. Dagegen den Erstarrungspunct kann man durch die Beobachtung der Temperatur, bei der während der Abkühlung der Stand des Thermometers constant bleibt, leicht bestimmen. Manche Fette fangen nur bei ganz bestimmter Temperatur an fest zu werden und die Temperatur bleibt constant bis fast alles fest geworden ist. So z. B. reines Bienenwachs erstarrt constant bei 62°,8. — Bei andern Fetten dagegen steigt während des Festwerdens die Temperatur sehr merklich. Sie verhalten sich also im geschmolzenen Zustande wie übersättigte Salzlösungen. Die Fette sind meistens Gemische von flüssigen und festen Fetten, die ersten sind im geschmolzenen Fette gleichsam die Lösungsmittel der letzteren, die Analogie zwischen geschmolzenen Fetten und Salzlösungen ist daher einleuchtend. Wie nun eine bei bestimmter Temperatur mit Salz gesättigte Lösung unter die Sättigungstemperatur erkaltet werden kann und dann plötzlich erstarrt unter Erhöhung der Temperatur, so auch bei den geschmolzenen Fetten. Die Temperatur steigt bei dem Erstarren einer übersättigten Salzlösung nielmals bis zur Sättigungstemperatur, die Temperaturerhöhung hängt ab von der Menge der abgeschiedenen Krystalle und von der Temperatur bis zu der man hat abkühlen lassen, je mehr man abkühlen liess, um so weniger hoch die Temperatur beim Erstarren. Dieses Verhalten zeigen nun manche Fette im höchsten Grade, z. B. das Japanwachs. Bei einem Versuche wurde das geschmolzene Wachs unter Umschütteln bis zu 40° abgekühlt. Bei dieser Temperatur begann Abscheidung von festem Fett, die Temperatur stieg dadurch auf 45,8°. Durch Eintauchen in mässig warmes Wasses und Schütteln wurde wieder so weit geschmolzen, dass ein dünner Brei entstand. Als dann die Temperatur auf 45° sank, begann aufs Neue die Abscheidung von festem Fett, die Temperatur stieg auf 46,7°. Bei Wiederholung des Versuchs begann Abscheidung bei 45,5° und Temperatursteigerung auf 49,7°. Dann Festwerden bei 48,5° und Temperatursteigerung auf 50,5°, darauf Abscheidung bei 50,3° und Steigerung der Temperatur auf 50,8°, ohne Temperaturerhöhung. 50,8° ist also die höchste Temperatur, die beim Erstarren eintritt, das ist der Erstarrungspunct des Japanwachses. Bei dieser Art der Bestimmung des Erstarrungspunctes wird die Ueberkältung durch die Anwesenheit der kleinen Mengen an fester Substanz verhütet. Taucht man in eine solche durch theilweises Erstarren breiartige Fettmasse ein Thermometer und erwärmt, so bleibt das Thermometer längere Zeit constant bei dem Erstarrungspunct, ein Beweis, dass

Schmelzpunct und Erstarrungspunct zusammenfallen. Verf. schlägt deshalb vor, den nach seiner Methode ermittelten Erstarrungspunct als charakteristisch für chemische Verbindungen zu betrachten, nicht den Schmelzpunct.
(Pogg. Ann. 140, 420.)

Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Chloräthyls. Von A Geuther. — Bei Gelegenheit der wiederholten Darstellung einer grösseren Menge des zweifach gechlorten Chloräthyls aus Chloräthyl und Chlor und nachheriger Rectification der Producte hat Verf. wohl die bei 58—64° und die bei 75° (siehe diese Z. N. F. 6, 568. (1870)) siedenden Substitutionsproducte, niemals aber ein solches vom Siedepunct 102° beobachten können. Da zu der jedesmaligen Rectification mehr als ein Pfund Flüssigkeit verwandt worden war, so hat Verf. sich das Fehlen dieses Productes, zumal genügend viel noch höher siedender Producte entstanden waren, nicht anders erklären können, als dass es überhaupt nicht existire und deswegen Dr. Stapff veranlasst, die Sache näher zu untersuchen.

Bei wiederholter Darstellung grösserer Mengen der Chlorsubstitutionsproducte des Chloräthyls[1]) konnte auch Dr. Stapff niemals ein Product erhalten, welches einen bei 102° oder in der Nähe gelegenen Siedepunct gezeigt hätte, und auch ebensowenig ein Product vom Siedepunct 146°. Dafür waren aber immer Producte vom Siedepunct 115°, vom Siedepunct 135° und vom Siedepunct 153° neben Perchloräthan vorhanden und in diese Producte liessen sich durch wiederholte Rectification auch die anfänglich zwischen 100 und 110° und zwischen 140 und 150° überdestillirten Mengen völlig zerlegen. Daraus folgt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl Substitutionsproducte von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5, welchen der Siedepunct 102° und 146° zukommt, *nicht* gebildet werden, dass an deren Stelle vielmehr die gleich zusammengesetzten Substitutionsproducte des Aethylenchlorids vom Siedepunct 135° und 153°,5 auftreten. Dass auch ein bei 115° siedendes und mit dem einfach gechlorten Aethylenchlorid identisches Product zugleich mit entstand, ist besonders merkwürdig.

Es war nun zu untersuchen, ob die fraglichen Producte, da sie bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl nicht entstanden waren, vielleicht bei der Einwirkung von Chlor auf einfach oder zweifach gechlortes Chloräthyl entstehen würden. Zu dem Zweck wurde das von 62° bis 72° Destillirende, also ein Gemisch von einfach und zweifach gechlortem Chloräthyl, der Einwirkung von Chlor ausgesetzt in der Art, dass zu der in einem Kölbchen befindlichen Flüssigkeit, welches mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, nicht überschüssiges trocknes Chlor geleitet wurde, während das Kölbchen entweder im Sonnenschein stand, oder sich im Schatten befand und dann bis zum gelinden Sieden des Inhalts erwärmt wurde[2]). Nach vollendeter Einwirkung und schliesslichem Erhitzen der Flüssigkeit bis alles Salzsäuregas ausgetrieben war, wurde das Product der fractionirten Destillation unterworfen. Das im Sonnenschein behandelte unterschied sich von dem im Schatten und der Wärme behandelten nur durch einen grösseren Gehalt an über 137° Siedendem und an Chlorkohlenstoff, im Uebrigen war

---

1) Das Chloräthyl wurde erhalten durch langsames Erhitzen im Wasserbade von Alkohol, in welchen vorher Säuregas geleitet worden war. Waschen des Gases durch viel Wasser von etwa 20° und Trocknen desselben durch Chlorcalcium. Die meiste Ausbeute giebt ein mit 2 Th. Wasser verdünnter und mit Salzsäuregas nahezu gesättigter gewöhnlicher Alkohol.

2) Zur Erzeugung der nächsten Substitutionsproducte ist Schatten und Erwärmung der Einwirkung des directen Sonnenlichtes in der Kälte vorzuziehen, da bei Anwendung des Letzteren ein grosser Theil in die letzten Substitutionsproducte sogleich verwandelt wird.

das Resultat dasselbe: Unter 72° destillirte nichts mehr, darauf eine kleine Menge bei 72—75°, also zweifach gechlortes Chloräthyl, darnach ebenfalls eine kleine Menge bei 115°, also einfach gechlortes Aethylenchlorid und eine grössere Menge von 133—136°, also zweifach gechlortes Aethylenchlorid. Das höher Siedende wurde seiner geringen Menge halber nicht weiter rectificirt. Ein Product, welches bei 102° constant gesiedet hätte, war also auf diese Weise auch *nicht* zu erhalten gewesen. Es blieb nun noch die Möglichkeit, dass ein solches Product vielleicht bei der Einwirkung von Chlor auf zweifach gechlortes Chloräthyl allein, dessen nächstes Substitutionsproduct es ja sein sollte, entstehen würde. Es wurde deshalb in gleicher Weise, wie vorhin erwähnt, Chlor auf zweifach gechlortes Chloräthyl, welches zwischen 72° und 76° überdestillirte, wirken gelassen und das von Chlorwasserstoff befreite Product fractionirt. Das Resultat war, dass, ausser einer geringen Menge von bei 115° siedender Flüssigkeit fast nur eine solche erhalten wurde, welche zwischen 133° und 135° überging, und ausserdem etwas Perchloräthan, dass aber ein Product vom Siedepunct 102° *nicht* beobachtet werden konnte. Aus diesen Versuchen folgt also mit Sicherheit, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl, auf einfach gechlortes Chloräthyl und auf zweifach gechlortes Chloräthyl ein mit dem zweifach gechlorten Aethylenchlorid *metamerer* Körper *nicht* entsteht, sondern dass das dabei gebildete Substitutionsproduct von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_4$ mit dem *zweifach gechlorten Aethylenchlorid identisch* ist. Es bedarf darnach keiner weiteren Auseinandersetzung, dass ein mit dem dreifach gechlorten Aethylenchlorid *metameres* vierfach gechlortes Aethylchlorid ebensowenig existirt, als es sich unter den Substitutionsproducten des Chloräthyls hat auffinden lassen, sondern, dass es *identisch* ist mit dem darin enthaltenen *dreifach gechlorten Aethylenchlorid*.

Was nun zunächst die Entstehung des in allen vorerwähnten Producten, wenn auch nur in geringer Menge, enthaltenen einfach gechlorten Aethylenchlorids $C_2H_3Cl_3$ vom Siedepunst 115° anlangt, so ist dieselbe längere Zeit nicht aufzuklären gewesen und Stapff nahm an, da er unter den Substitutionsproducten des Chloräthyls kein Aethylenchlorid zu finden vermochte, dass sich durch Einwirkung von Chlor auf einfach gechlortes Chloräthyl stets die 2 metameren Producte: das zweifach gechlorte Chloräthyl und das einfach gechlorte Aethylenchlorid nebeneinander bilden möchten, das erstere aber stets in bei weitem überwiegender Menge. Zur Begründung oder Widerlegung dieser Ansicht hat Verf. nochmals die zwischen 75° und 100° destillirten Producte, welche etwa vorhandenes Aethylenchlorid enthalten mussten, einer sorgfältigen und oft wiederholten fractionirten Destillation unterworfen und dabei allerdings ein langsameres Steigen des Thermometers zwischen 80° und 85° wahrgenommen, als es sonst der Fall gewesen sein würde. Nach vielen Destillationen gelang es auch schliesslich, eine kleine Menge Flüssigkeit, welche innerhalb 81° und 84° überging, abzuscheiden. Nach der von Matthey damit ausgeführten Analyse weist sich dasselbe zweifellos als ein mit noch etwas zweifach gechlortem Aethylchlorid gemischtes Aethylenchlorid aus.

Wenn somit also nach der oben angegebenen Bereitungsweise des Chloräthyls und seiner Substitutionsproducte neben diesen auch Aethylenchlorid gebildet wird, so lässt sich das Vorhandensein des einfach gechlorten Aethylenchlorids in dem ursprünglichen Substitutionsproduct leicht einsehen; dass auch in der zwischen 62 bis 72 und noch mehr in der zwischen 72 bis 75° destillirten Portion kleine Mengen von Aethylenchlorid, dessen Siedepunct (82,5°) ja diesen Temperaturen naheliegt, enthalten sein können, ist ebenso begreiflich und somit das Auftreten der kleinen Menge einfach gechlorten Aethylenchlorids verständlich, welche sich unter den Chlorsubstitutionsproducten dieser beiden Producte mit eingefunden hat. Eine andere Frage ist, woher denn das Aethylenchlorid überhaupt stammt. Dass es bei der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl im Sonnenlicht neben einfach gechlortem Chloräthyl mitgebildet

werde, scheint dem Verf. nicht wahrscheinlich, wahrscheinlich dagegen ist, dass es seine Entstehung Alkoholdampf verdankt, welcher dem Chloräthylgas beigemengt war. Es finden bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol wahrscheinlich folgende 3 Arten der Einwirkung statt: 1. Die Entstehung von Aldehyd unter Bildung von Salzsäure. 2. Die Entstehung von Chloräthyl aus Alkohol durch Einwirkung dieser Salzsäure unter Bildung von Wasser. 3. Die Entstehung von Aethylenchlorid aus Alkohol und Chlor unter Bildung von Wasser.

Die analytischen Resultate, welche Stapff mit einem zwischen 57° und 59° destillirtem einfach gechlorten Chloräthyl, von etwa beigemengtem Chloräthyl durch längeres Kochen unter Anwendung eines umgekehrten Kühlers befreit, erhalten hat, sind der Art, dass sie beweisen, dass einfach gechlortes Chloräthyl und Aldehydchlorid auch den *nämlichen Siedepunct* besitzen. (Jenaische Z. 6, 228. (1871.)

Ueber Schwefelsäurechloride. Von Dr. A. Michaelis. — 1. *Pyroschwefelsäurechlorid.* Setzt man ein Gemenge gleicher Volumina Chlorgas und schwefliger Säure dem Sonnenlicht des Juni aus, so erhält man nach Regnault (Gmelin, Handb. d. Ch. 1, 777) eine farblose, bei 77° siedende Flüssigkeit, die die Formel SO_2Cl_2 hat, also als das Sulphurylchlorid zu betrachten ist. Ein Körper von gleicher Zusammensetzung soll nach Williamson[1]) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäureanhydrid oder auf Sulfurylhydroxylchlorid ($SO_2(OH)Cl$) erhalten werden; nach Odling[2]) soll sich derselbe auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Bleisulfat bilden. Verf. zeigt im Folgenden, dass diese drei letzten Angaben vollkommen falsch sind.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf reinen, durch nochmalige Destillation völlig von Hydrat befreiten Schwefelsäureanhydrid, bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein, so dass man etwas im Wasserbade erwärmen muss. Sobald man die Hälfte der nach der Gleichung $SO_3 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + PCl_3O$ berechneten Menge Phosphorsuperchlorid zugesetzt hat, ist der Schwefelsäureanhydrid völlig verschwunden und bei weiterem Zusatz entwickelt sich Chlor und schweflige Säure. Durch fractionirte Destillation erhielt er aus der entstandenen Flüssigkeit neben Phosphoroxychlorid einen bei 143°C siedenden Körper, der also nicht Sulphurylchlorid, sondern Pyrosulphurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ ist. Die Einwirkung verläuft demnach nach der Gleichung $S_2O_6 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + PCl_3O$. Das Pyroschwefelsäurechlorid bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei 146°C (corrg) siedet und deren sp. Gew. bei 18°C = 1,819 ist.[3]) Mit Wasser zersetzt es sich *langsam* und *ohne Geräusch* zu Schwefelsäure und Salzsäure, durch welches Verhalten es sich leicht, wie wir weiter unten sehen werden, von dem Sulphurylhydroxylchlorid unterscheiden lässt. Mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht könnte unter Bildung von Phosphoroxychlorid das Sulphurylchlorid SO_2Cl_2 entstehen, denn es ist: $S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2SO_2Cl_2 + PCl_3O$. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es treten nur die Zersetzungsproducte von SO_2Cl_2 nämlich *Chlor* und *schweflige Säure* auf, welche sich leicht durch Geruch und Farbe nachweisen lassen Wendet man bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäureanhydrid soviel des ersteren Körpers an, wie Williamson

---

1) Ann. Chem. Pharm. 92, 243. Diese Angabe ist von Schiff, Ann. Ch. Pharm. 102, 114 bestätigt.

2) Odling, Handb. der Chem., deutsch von Oppenheim 1, 169. Hieraus auch in mehrere neuere Lehrbücher übergegangen.

3) Diese Zahlen stimmen mit den von H. Rose angegebenen nahe überein. Dieser fand spec. Gew. = 1,818, Siedep. 145°, während Rosenstiehl spec. Gew. = 1,762, Siedep. zwischen 145 und 150° angiebt. Letzterer giebt auch an, seine Verbindung habe sich mit Wasser heftig zersetzt; wahrscheinlich war sie deshalb ein Gemenge von Pyroschwefelsäurechlorid und Sulphurylhydroxylchlorid.

angiebt, so erhält man nur Phosphoroxychlorid, Chlor und schweflige Säure.

Ebenso wenig lässt sich das Sulphurylchlorid durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulphurylhydroxylchlorid darstellen. Dieses verhält sich vielmehr genau so wie $S_2O_6 + H_2Cl_2$ und giebt demnach bei Anwendung der von Williamson angegebenen Menge Phosphorsuperchlorid nur Chlor, schweflige Säure, Salzsäure und Phosphoroxychlorid; nimmt man jedoch nur die Hälfte Superchlorid, so bildet sich Pyroschwefelsäurechlorid nach der Gleichung $S_2O_6H_2Cl_2 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + H_2Cl_2 + PCl_3O$. Demnach sind beide Angaben Williamson's über die Bildung von Sulphurylchlorid, sammt der Bestätigung der einen durch Schiff, unrichtig.

Schliesslich giebt Verf. noch eine dritte Bildungsweise des Pyroschwefelsäurechlorids an. Erhitzt man nämlich 4 Aeq. Schwefelsäureanhydrid mit 2 Aeq. Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 160°, so entsteht Pyrosäureschwefelchlorid und Phosphorsäureanhydrid nach der Gleichung: $3S_2O_6 + 2PCl_3O = 3S_2O_5Cl_2 + P_2O_5$. Die Angabe Odlings, dass bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Bleisulfat Sulphurylchlorid entstehen soll, ist unbegreiflich, da auch, wenn beide Verbindungen in einer Retorte anhaltend zusammen erhitzt werden, keine Spur von Einwirkung zu bemerken ist. Das Sulphurylchlord SO_2Cl_2 ist *also aus dem Schwefelsäureanhydrid auf keine Weise zu erhalten*, letzteres verhält sich vielmehr wie S_2O_6.

2. *Sulphurylhydroxylchlorid.* Lässt man Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäurehydrat einwirken, in dem Verhältniss, wie sich dies aus der von Williamson (Ann. Chem. Pharm. 92, 242) aufgestellten Gleichung $SO_4H_2 + PCl_5 = SO_3HCl + HCl + PCl_3O$ berechnet, und unterwirft den höher siedenden Theil der erhaltenen Flüssigkeit der fractionirten Destillation, so erhält man zwei Producte, von denen das eine bei 143°, das andere bei 155° siedet. Nur dies letztere ist reines Sulphuryhydroxylchlorid, während ersteres aus Pyroschwefelsäurechlorid besteht, welches sich durch Einwirkung von dem Phosphorsuperchlorid auf das Hydroxylchlorid gebildet hat. Beide Körper lassen sich sehr leicht durch ihre Reaction gegen Wasser von einander unterscheiden. Während nämlich, wie schon oben angegeben, das Pyroschwefelsäurechlorid sich ohne Geräusch mit Wasser zersetzt, verursacht jeder Tropfen des Hydroxylchlorids, welcher in kaltes Wasser fällt, ein *explosionsartiges Geräusch*, dem vergleichbar', welches Schwefelsäureanhydrid erzeugt, indem es sich dabei *sofort* als Salzsäure und Schwefelsäure auflöst. Ein Gemisch beider Chloride zeigt immer noch starkes Zischen, wenngleich nicht so heftiges wie die reine Verbindung. Reines Sulphurylhydroxylchlorid erhält man nur bei Anwendung von 3 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid, wobei letzteres in Metaphosphorsäure übergeht. $3SO_4H_2 + PCl_5 = 2HCl + PO_3H + 3SO_3HCl$, wie schon von Williams (Zeitschr. Ch. Pharm. 1869, 665) angegeben ist, oder durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid und Schwefelsäure, wobei ebenfalls Metaphosphorsäure entsteht, nach der Gleichung: $SO_4H_2 + 2POCl_3 = SO_3HCl + 2PO_3H + HCl$. Letzteres ist eine sehr bequeme Darstellungsmethode dieses Chlorids.'

Das Sulphurylhydroxylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 158,4°C (corrg) siedet; ihr spec. Gew. ist bei 18°C = 1,776. Gegen Wasser zeigt sie das oben angegebene charakteristische Verhalten.

Eine weitere bequeme Darstellungsweise des Sulphurylhydroxylchlorids ist die durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Schwefelsäure. Diese beiden Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur erst bei längerm Stehen auf einander, sehr lebhaft dagegen beim Erwärmen. Unter Entweichen von Strömen schwefliger Säure und Salzsäure bildet sich Phosphorsäureanhydrid und die Verbindung nach der Gleichung $3SO_4H_2 + 2PCl_3 = 2SO_2 + SO_3HCl + 5HCl + P_2O_5$.

Da das Chlorid SO_2Cl_2 auf keine Weise aus einer Schwefelsäureverbindung darzustellen ist, und Verf. beim Vergleichen der Literatur in einer

Abhandlung von **Carius** (Ann. Ch. Pharm. 106, 307), „Ueber die Chloride des Schwefels", in einer Anmerkung die Angabe fand, dass sich diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Bleisulfat bilden solle, so säumte er nicht, diese Angabe zu prüfen. **Carius** giebt nicht an in welchem Verhältniss er Phosphorsuperchlorid und Bleisulfat anwandte. Indem Verf. voraussetzte, dass die Einwirkung nach der Gleichung $SO_4Pb + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + PbCl_2$ vor sich ginge, brachte er ein inniges Gemenge von 70 Grm. PCl_5 und 58 Grm. SO_4Pb (also ein Ueberschuss von 5 Grm. dieses letzteren Körpers) in einen Kolben, der mit einem umgekehrten **Liebig**'schen Kühler verbunden war und erhitzte im Wasserbade. Da sich nach kurzer Zeit am obern Ende des Kühlers ein starker Geruch nach Chlor und schwefliger Säure bemerkbar machte, so verband er denselben mit einem Glasrohr und leitete die sich entwickelnden Gase in ein etwas Wasser enthaltendes Gefäss. Hier konnte die schweflige Säure, zu Schwefelsäure oxydirt, nachgewiesen werden und das Chlor gab sich durch Geruch und Farbe zu erkennen. Nach fünfstündigem Erhitzen hatte die Gasentwicklung aufgehört und die vorher trockne Masse war grösstentheils flüssig geworden. Diese Flüssigkeit liess sich durch wiederholte Destillation in drei Theile zerlegen. Der erste, welcher nur eine *sehr* geringe Menge darstellte, siedete von 80 - 95°. Mit Wasser zersetzt entwickelte derselbe eine grosse Menge schweflige Säure, während die Lösung nur eine geringe Reaction auf Schwefelsäure zeigte. Dieser Theil bestand also hauptsächlich aus Thionylchlorür, welches höchstens Spuren von Sulphurylchlorid enthielt. Der zweite Theil, dessen Siedepunct bei 110° lag und fast die ganze Menge der Flüssigkeit ausmachte, bestand aus Phosphoroxychlord. Der dritte Theil endlich, welcher noch weniger wie der niedrigst siedende betrug und von 145°—150° siedete, bildete an der Luft weisse Nebel und zersetzte sich mit Wasser ganz ruhig. Die Flüssigkeit enthielt dann viel Schwefelsäure. Dies war also jedenfalls Pyrosulfurylchlorid. (Vergl. Jen. Z. 6, 236.) Hieraus folgt zunächst, dass die Angabe von **Carius**, die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Bleisulfat sei eine bequeme Darstellungsweise des Sulphurylchlorids, *ganz falsch ist;* was derselbe für Sulphurylchlorid gehalten hat, war nur Thionylchlorür mit höchstens Spuren von Sulphurylchlorid vermischt. Die wirkliche Einwirkung verläuft im Ganzen vielmehr so, dass statt des Sulphurylchlorids dessen Zersetzungsproducte Chlor und schweflige Säure auftreten: $SO_4Pb + 2PCl_5 = SO_2 + Cl_2 + 2POCl_3 + PbCl_2$.

Die Bildung des Pyrosulphurylchlorids macht es wahrscheinlich, dass diese Zersetzung in zwei Phasen verläuft, indem sich zuerst Pyrosulphurylchlorid nach der Gleichung $2SO_4Pb + 3PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 3POCl_3 + 2PbCl_2$ bildet, dies wird aber, wie Verf. früher zeigte, durch Phosphorsuperchlorid in Chlor und schweflige Säure zersetzt. Das Thionylchlorür ist offenbar entstanden durch die Einwirkung der sich entwickelnden schwefligen Säure auf Phosphorsuperchlorid. Es gelang dem Verf. nach dem Verfahren von **Regnault** (Ann. chim. phys. (3) T. 71, 445) Sulphurylchlorid SO_2Cl_2 darzustellen, von dem er folgende Eigenschaften anführt. Mit wenig Wasser bildet das Sulphurylchlorid Sulphurylhydroxylchlorid unter Entwickelung von Salzsäure $SO_2Cl_2 + H_2O = SO_2(OH)Cl + HCl$. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Erhitzen von Dihydroxyl-Schwefelsäure mit Sulphurylchlorid $SO_4H_2 + SO_2Cl_2 = 2SO_2(OH)Cl$. Phosphorsuperchlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig auf Sulphurylchlorid ein, unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Thionylchlorür neben Phosphoroxychlorid. $SO_2Cl_2 + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O + 2Cl$. Hierbei bildet sich wohl zunächst $SOCl_4$, welche Verbindung dann aber sogleich in Chlor und Thionylchlorür zerfällt. (Jenaische Z. 6, 235 u. 292.)

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Anhydride und Chloride. Von A. Michaelis. — 1. *Phosphorchlorür und Thionylchlorür.*

1 Aeq. Thionylchlorür $SOCl_2$ wurde mit 3 Aeq. Phosphorchlorür im Oelbad im zugeschmolzenen Rohr 24 Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Erkalten schied sich ein fester weisser Körper aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen und gegen Oxalsäure als Phosphorsuperchlorid erwies. Die von ihm abgegossene Flüssigkeit konnte durch fractionirte Destillation in Phosphoroxychlorid und Phosphorsulphochlorid zerlegt werden. Letzteres wurde ausser durch seinen Siedepunct (124°) auch durch Zersetzen eines Theils der Flüssigkeit durch Natronlauge und Hinzufügen von Bleiacetat durch das entstehende Schwefelblei nachgewiesen.[1]) Die Zersetzung war also nach der Gleichung $3PCl_3 + SOCl_2 = PCl_5 + POCl_3 + PSCl_3$ verlaufen. Sie geht der grossen Beständigkeit des Thionylchlorür wegen nur langsam vor sich, ist aber vollständig. Nimmt man einen Ueberschuss von Thionylchlorür, so erhält man das Phosphorsuperchlorid in sehr schönen völlig durchsichtigen Krystallen.

Phosphorchlorür und Chlorschwefel (SCl). Der Letztere wird durch das Phosphorchlorür viel schneller zersetzt als Thionylchlorür. Schon nach sechsstündigem Erhitzen auf 160° ist die Reaction beendet; unter Entfärbung der Flüssigkeit scheidet sich Phosphorchlorid aus, in dem sich gleichzeitig Phosphorsulphochlorid bildet $3PCl_3 + 2SCl = 2PCl_3S + PCl_5$. Da sich diese beiden Körder durch Destillation leicht reinigen lassen, so kann man auf diese Weise bequem reines Phosphorsulphochlorid darstellen.

2. *Phosphorchlorür uud Schwefligsäureanhydrid.* Beide Körper vermischen sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wärmeentwicklung, auch als dieselben im verschlossenen Rohr bis auf 140° erhitzt wurden, fand keine nennenswerthe Einwirkung statt.

3. *Phosphorchlorür und Schwefelsäureanhydrid.* Jeder Tropfen Phosphorchlorür bewirkt wenn er zu Schwefelsäureanhydrid kommt, lebhaftes Zischen und starke Wärmeentwicklung, indem sich schweflige Säure entwickelt. Es wurde deshalb 1 Mgt. Phosphorchlorür tropfenweise zu 1 Mgt. stark abgekühltem Schwefelsäureanhydrid fliessen gelassen. Unter Entwicklung von viel schwefliger Säure verflüssigte sich das Anhydrid vollständig und die erhaltene Flüssigkeit erwies sich als fast reines Phosphoroxychlorid. Der Hergang ist: $SO_3 + PCl_3 = SO_2 + PCl_3O$. Diese Reaction lässt sich am leichtesten zur directen Umwandlung des Phosphorchlorürs in Phosphoroxychlorid benutzen; sie verläuft fast ganz glatt, denn 40 Grm. Chlorür lieferten 43 Grm. Oxychlorid.

4. *Phosphorchlorür und Arsenigsäureanhydrid.* Arsenigsäureanhydrid wird schon bei 110° vom Phorphorchlorür angegriffen, wobei es sich durch ausgeschiedenes Arsen braun färbt. Zuletzt wurde bis 130° erhitzt, um sicher zu sein, dass die Reaction beendet sei. Die Flüssigkeit hatte sich sehr vermindert und erwies sich als bei 132° siedendes Arsenchlorür. Die ausgeschiedenen festen Körper waren Arsen und Phosphorsäureanhydrid. Die Einwirkung war also hier nach der Gleichung $5As_2O_3 + 6PCl_3 = 4As + 3P_2O_5 + 6AsCl_3$ vor sich gegangen. Es hätte sich zuerst Phosphoroxychlorid bilden und dieses sich dann mit dem Arsenigsäureanhydrid in Arsenchlorür und Phosphorsäureanhydrid umsetzen können, allein dies scheint doch nicht der Fall zu sein, sondern das Phosphorsäureanhydrid sich unmittelbar zu bilden, da Phosphoroxychlorid und Arsenigsäureanhydrid selbst bis 160° erhitzt, keine Einwirkung auf einander zeigten. Auf Arsensäureanhydrid wirkt das Phosphorchlorid selbst beim Erhitzen damit bis auf 200° merkwürdiger Weise gar nicht ein. (Jenaische Z. 6, 240 (1871).)

---

1) Bei dieser Gelegenheit führt Verf. noch einen früher angestellten Versuch an. Giesst man zu Selenylchlorür Thionylchlorür, so entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure Selentetrachlorid $SeOCl_2 + SOCl_2 = SO_2 + SeCl_4$. So erklärt sich die Angabe Rose's, dass Selentetrachlorid sich unverändert in schwefliger Säure sublimiren lässt.



Ueber die Zusammensetzung und Verdaulichkeit der neben der Cellulose in der Rohfaser des Wiesenheues vorkommenden Substanz (Meissner's und Shepard's Cuticularsubstanz). (Vorläufige Mittheilung.) Von Th. Dietrich und J. König. (Referirt von Ersterem.[1]) — Obwohl die in Weende wiederholt ausgeführten Versuche über die Ausnutzung der Rauhfutterstoffe durch Rindvieh den Beweis geliefert haben und es von den dortigen Forschern auf das Bestimmteste ausgesprochen worden ist, dass es Cellulose ist, was von der Rohfaser des Raufutters zur Ausnutzung, zur Verdauung gelangt, so ist dennoch wohl Jeder, der sich mit Versuchen über die Ausnutzung von Rauhfutterstoffen beschäftigt, die Frage der Verdaulichkeit der Rohfaser dabei in Betracht zu ziehen. Um so mehr darf die Berücksichtigung dieser Frage nicht unterlassen werden, als bereits von anderer Seite andere Ansichten über die Verdaulichkeit der Rohfaser entwickelt worden sind, und die neben der Cellulose in der Rohfaser vorhandene Substanz insofern noch eine Wichtigkeit erlangt hat, als G. Meissner und C. U. Shepard[2]) in ihr die Muttersubstanz der Hippursäure im Harne des Pflanzenfressers erblicken.

Letztere fütterten bekanntlich Kaninchen mit aus Wiesenheu, Kleie u. s. w. dargestellter Rohfaser in Begleitung eines Beifutters (Mohrrüben), das nach Vorversuchen das Auftreten der Hippursäure im Harne dieser Thiere niemals veranlasst hatte. Nach Fütterung von Rohfaser verschiedener Abstammung sowohl, als nach Fütterung der ursprünglichen Futterstoffe, welche sie enthielten, war stets Hippursäure in reichlicher Menge im Harne der Kaninchen vorhanden. Da nun in allen den Futterstoffen, welche nach ihrer Erfahrung keine Hippursäure lieferten (Mohrrüben, Kartoffeln, schalen- und kernfreie Aepfel), Cellulose vorkommt, so schliessen die Verfasser, dass nicht die Cellulose die Muttersubstanz der Hippursäure sein könne, sondern dass dieselbe unter den diese in der Rohfaser des Wiesenheues u. s. w. begleitenden Substanzen zu suchen sei.

Die Wiesenheu-Rohfaser, mit welcher die Verfasser operirten, war durch successive Behandlung von Gras mit warmem und siedendem Wasser, sehr verdünnter Salzsäure, Weingeist und durch zweimaliges Kochen mit 5proc. Kalilauge und nachherigem Auswaschen mit Wasser und Weingeist dargestellt worden. Sie enthielt C 45,40 H 6,79 O 47,81 und hatte hiernach eine ähnliche Zusammensetzung, wie sie im Allgemeinen bei der nach dem in Weende gebräuchlichen Verfahren dargestellten Rohfaser von Wiesenheu und anderen Rauhfutterstoffen gefunden wird. Die Verf. suchten nun die Menge und die Zusammensetzung der neben der Cellulose in der Rohfaser auftretenden C-reicheren Substanz durch folgendes Verfahren zu ermitteln. Sie kochten die Rohfaser mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Dabei findet eine in 2 ziemlich scharf von einander gesonderten Phasen verlaufende Oxydation der Substanz statt; es verfällt eine leicht oxydirbare Substanz zuerst der Oxydation, welche durch Aufhören von Gasentwicklung begrenzt wird; ein schwerer oxydirbarer Theil bleibt zurück. Unterbricht man bei diesem Zeitpunkt den Oxydationsprocess und trennt die zurückbleibende Faser von der Flüssigkeit (durch Verdünnen mit Wasser, Filtriren, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether), so erhält man einen farblosen Rückstand von der Zusammensetzung der Cellulose. Die Verf. haben nun bei diesem Verfahren die Rohfaser bis zu 50 Proc. ihres Gewichts verlieren gesehen. Bei einer Behandlung derselben mit Schwefelsäuse und Jod beobachteten sie, dass sich zahlreiche membranartige Fragmente dauernd intensiv braun oder gelbbraun färbten. Die Verf. urtheilten nach den mikroskopischen Prüfungen, dass in ihrer

---

1) Auf Wunsch der Verf. aufgenommen.

2) Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus von G. Meissner und C. U. Shepard, Hannover 1866.



Rohfaser Cellulose und Nichtcellulose in ungefähr gleicher Menge zugegen waren. Sie schliessen aus diesem Verhältniss und aus dem bei der Behandlung der Rohfaser mit Salpetersäure erhaltenen Resultate, *dass die Verunreinigung der Cellulose nicht wenige Procente betragen könne*[1]) und *dass demnach*, bei dem C-gehalte ihrer Rohfaser von nicht mehr als 45,4 Proc., *die Hauptmasse der Nichtcellulose aus einer Substanz bestehe, die sich in ihrem C-gehalte nicht bedeutend von der Cellulose entfernt.*[2])

Es ist den beiden Verf. bekannt, dass die Cellulose bei der Behandlung mit Salpetersäure zum Theil mit oxydirt wird; sie nahmen deshalb bei ihrer Berechnung der Zusammensetzung des leicht oxydirbaren Theils der Rohfaser an, dass die Cellulose $^2/_3$, die Nichtcellulose $^1/_3$ der Rohfaser ausmache. Die procentische Zusammensetzung der Nichtcellulose ergab sich unter dieser Annahme zu 47,4 C, 7,9 H und 44,7 O, eine Zusammensetzung, welche der impirischen Formel $C_{14}H_{14}O_{10}$ entspricht. Die fernere Annahme, dass bei der Analyse der Rohfaser der H-gehalt um 0,4 Proc. zu hoch ausgefallen sei, welche sie für berechtigt halten, da sie bei der Analyse der reinen Cellulose denselben Fehler hatten, hat den Einfluss, dass sich die Zusammensetzung der Nichtcellulose nunmehr gestaltet wie in der Formel $C_{14}H_{12}O_{10}$, welche sich wiederum von der Chinasäure ($C_{14}H_{12}O_{12}$) nur durch einen geringeren O-gehalt unterscheidet. Sie sind der Ansicht, *dass die Nichtcellulose in ihrer Rohfaser nur zu einem kleinen nicht in Betracht kommenden Theil aus den kohlenstoffreicheren Körpern, wie Schulze' sLignin (55,3 C), Mitscherlich's Suberin (62 - 67 C)* und *Frémy's Cutin (73,7 C) bestehen konnte* und halten den ihrer Meinung nach die *Hauptmasse der Nichtcellulose* ausmachenden Körper für *Cuticularsubhtanz*[3]) im Sinne Mohl's (d. h. die unter der eigentlichen Cuticula liegenden äussersten Schichten der Epidermis). Die Rohfaser des Kothes, den die Verf. bei dem Verfüttern ihrer Rohfaser an Kaninchen erhielten, war nun zwar reicher an C, als diese, — sie enthielt 48,85 C, 5,71 H, 0,58 N, 44,86 O —, sie schliessen aber dennoch aus Folgendem, dass die Nichtcellulose, ihre Cuticularsubstanz, zum Theil verdaut wurde. Während nämlich die verfütterte Rohfaser stickstofffrei war, enthielt die nach demselben Verfahren gewonnene Rohfaser des Kothes 0,58 Proc. Stickstoff, welcher Umstand sie zu der Meinung führte, dass trotz der Auslaugung mit verschiedenen Lösungsmitteln in der Rohfaser des Kaninchenkothes Auswurfsstoffe des Körpers enthalten waren, und *dass die Erhöhung des C-gehaltes der Kothrohfaser von der Verunreinigung mit C-reichen Auswurfstoffen überhaupt herrührte.*[4]) Sie fanden ferner bei der mikroskopischen Untersuchung nach Behandeln der Kothrohfaser mit Schwefelsäure und Jod, dass sowohl Cellulose, als Nichtcellulose darin enthalten waren, aber in einem Verhältniss, wie es in der Rohfaser des Futters nicht bestanden hatte, es überwog die Cellulose die braungefärbten Theile der Nichtcellulose ganz bedeutend. Schliesslich bemerkten sie bei der Behandlung der Koth-Rohfaser mit Salpetersäure, dass die erste Phase der Oxydation bedeutend schneller verlief, als bei der ursprünglichen Rohfaser, die als Futter gedient hatte. Gelegentlich eines Fütterungsversuchs, den sie über die Ausnutzung zweier Wiesenheusorten durch Hammel ausführten, richteten sie ihr Augenmerk auch auf die Ausnutung der in die Gruppe „Rohfaser" fallenden Stoffe. Es sei hier nur noch bemerkt, dass das genannte Rauhfutter ohne Zusatz eines Beifutters an 2 Hammel verfüttert wurde. Die hierauf bezüglichen Resultate sind folgende: Von 100

---

1) Meissner u. Shepard, Unters. 168. 2) Das. s. 169. 3) Das. s. 169. 4) Daselbst s. 172. Hätten M. u. S. angegeben, wie viel von der verfütterten Rohfaser in dem Koth sich wiederfand, so würde man im Stande sein, die Zusammensetzung des verdauten Theils zu berechnen, und zu berechnen, wieviel von dem C-reichsten der sich in den festen Excrementen findenden Auswurfsstoffe in der unverdauten Rohfaser vorhanden sein müsse, um jenen C-gehalt von 48,8 zu erhalten.



Gew.-Th. der im Heu gereichten Rohfaser gelangten bei dem Heu 1 66,4 Gew.-Thl., bei dem Heu 2 57,4 Gew.-Thl. zur Verdauung und Ausnutzung, mithin entzogen sich derselben 33,6; bezw. 42,6 Gew.-Th. Letztere hatten folgende procentische Zusammensetzung: Bei Heu 1: C 48,04, H 6,67, N 0,13, O 45,16; bei Heu 2: C 47,99, H 6,46, N 0,14, O 45,41. Die Rohfasern des Futters enthielten aber ihrer procentischen Zusammensetzung nach

	C	H	N	O
100 Gew.-Th. bei Heu 1	45,78	6,61	0,06	47,55
33,6 - - Rohfaser des Kothes aus Heu 1 .	16,14	2,24	—	15,21
Demnach enthielten 66,4 Gew.-Th. der verdauten Rohfaser bei Heu 1	29,64	4,37	—	32,40

	C	H	N	O
100 Gew.-Th. bei Heu 2	54,57	6,64	0,08	47,81
42,6 - - Rohfaser aus Heu 2	20,44	2,74	—	19,40
Demnach enthielten 57,4 Gew.-Th. der verdauten Rohfaser bei Heu 2	25,03	3,90	—	28,49

Hiernach berechnet sich für die verdaute Rohfaser eine procentische Zusammensetzung von

bei Heu 1 C 44,6 H 6,6 O 48,8
\- - 2 C 43,6 H 6,8 O 49,6

im Mittel C 44,1 H 6,7 O 49,2, während die Formel der Cellulose $C_{12}H_{10}O_{10}$ erfordert 44,4 H 6,2 O 49,4.

Hierin liegt schon ein genügender Beweis dafür, dass der verdaute Theil der Rohfaser des Heues im Wesentlichen, ja wohl lediglich aus Cellulose bestand. Verf. sind aber in aber in der Lage, noch andere indirecte Beweise dafür zu bringen. Sie haben das Verfahren von Meissner und Shepard, die Rohfaser mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu behandeln, auf eine ganze Reihe von Rohfasern angewendet, auf Rohfasern des Futters sowohl, als auf Rosfasern des Koths. Bei der Behandlung der Futter-Rohfasern fanden sie im Mittel von 5 Versuchen einen Verlust von leicht oxydirbarer Substanz von 28,89 Proc. (Extreme 26,3 und 29,8 Proc.) Der der Oxydation entzogene Rückstand zeigte vollständig die Zusammensetzung[1]) und das mikrochemische Verhalten der reinen Cellulose. Die Zusammensetzung des oxydirten Theils der Rohfasern, welche im Mittel (nach Abzug der Asche und des aus dem N-gehalte berechneten Proteins) C 45,66 [2]) H 6,52 und O 47,82 enthielten, ergiebt sich durch Differenzrechnung zu C 48,47 H 7,27 O 44,06. Obwohl Verf. mit Rohfasern operirten, die fast genau denselben C-gehalt zeigten, wie die Rohfaser, mit welcher Meissner und Shepard arbeiteten, und obgleich sie für unzweifelhaft gleichzeitig oxydirte Cellulose nichts in Abzug brachten, so erhielten sie doch für die oxydirte Substanz eine Zusammensetzung, die um 1 Proc. an C reicher ist, als die, welche M. und Sh. für ihre Cuticularsubstanz berechneten. Die Kothrohfasern, deren Zusammensetzung Verf. oben mittheilten, auf dieselbe Weise mit Salpetersäure behandelt, ergaben dabei einen Verlust an oxydirbarer Substanz von 61,74 Proc., bezw. 64,23 Proc. Hier war, wie aus der Beschaffenheit des Rückstandes ohne Zweifel hervorgeht, die Oxydation viel zu weit ausgedehnt worden, denn dieselbe bildete nicht wie bei den übrigen Versuchen eine weisse fasrige, sondern eine schleimige beim Trocknen hornartig werdende strukturlose, graue Masse.[3]) Bei einer Wiederholung

1) Extreme im C-gehalt : 44,8 und 44,2. 2) Extreme im C-gehalt : 45,8 und 45,5. 3) Dennoch berechnet sich für die oxydirte Substanz ein C-gehalt von circa 50 Proc.

dieser Operation, wobei gleich nach der ersten heftigen Einwirkung der Salpetersäure unterbrochen wurde, erhielten sie nur 28,89 bezw. 26,96 Proc. Verlust. Hier war im Gegensatz zu den vorigen Versuchen die Oxydation noch nicht beendet, denn der Rückstand hatte noch eine Zusammensetzung von C 45,62 bezw. C 44,97, H 6,17 bezw. 6,42, O 48,21 bezw. 48,61. Auch die mikrochemische Prüfung liess die Unreinheit der Cellulose erkennen. Aus diesen analytischen Ergebnissen berechnet sich die elementare Zusammensetzung des oxydirten Theils im Mittel der 2 Versuche[1]) zu C 55,06 H 7,26 O 37,68. Um darüber Aufschluss zu erhalten, ob derselbe Körper, den Verf. in der Koth-Rohfaser neben der Cellulose mit ca. 55 Proc. C-gehalt gefunden hatten, auch in der Rohfaser des Wiesenheu's enthalten sei, stellten sie nachfolgende Versuche an. Von der bei Heu 1 erhaltenen Futterrohfaser wurde eine Portion der Schulze'schen Oxydationsmischung in der bekannten Weise behandelt, eine andere Portion zweimal mit einer 1¼ proc. Kalilauge je ½ Stunde lang gekocht. Im ersten Falle wurden 9,2 Proc. der verwendeten Rohfaser oxydirt, im zweiten Falle wurden 6,03 Proc. der verwendeten Rohfaser gelöst. Der Rückstand von der Oxydation hatte im Mittel zweier Bestimmungen[2]) eine Zusammensetzung von C 44,79 H 6,37 O 48,84. Der Rückstand der mit Kalilange behandelten Rohfaser enthielt C 45,26 H 6,53 O 48,21. Die Zusaamensetzung des oxydirten, bezw. des in Kali gelösten Theils der Rohfaser berechnet sich aus diesen analytischen Daten zu C 55,59 H 8,99 O 35,42 im ersten, C 53,89 H 7,79 O 38,32 im zweiten Falle.

Auch die Koth-Rohfaser lieferte bei nochmaliger Behandlung mit Kalilauge ein fast gleiches Resultat. Als eine Portion davon (1) ebenfalls zweimal mit einer 1¼proc. Kalilauge halbstündig gekocht war, lösten sich davon 7,46 Proc. Der verbleibende Rückstand enthielt noch C 47,41 H 6,49 O 46,40. Hieraus berechnet sich für den gelösten Thleil eine procentische Zusammensetzung von C 55,89 H 8,98 O 35,13, also ganz dieselbe Zusammensetzung, die sich für den oxydirten Theil der Heu-Rohfaser im vorigen Versuch ergeben hatte. Ein weiterer Beleg für die ergebene Zusammensetzung der Nichtcellulose in der Rohfaser geht aus folgendem Versuch hervor. Eine Quantität des ursprünglichen Wiesenheu's wurde direct, ohne vorhergehende Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure *zwei*mal mit 1¼ proc. (a) und eine andere (b) *ein*mal mit einer 2procentigen Kalilauge je ½ Stunde gekocht. Die so erhaltenen Rohfasern (32,02 Proc. und 32,53 Proc. des Heu's) hatten nachstehende procentische Zusammensetzung a) C 46,55 H 6,48 N 0,08 O 46,99, b) C 46,48 H 6,49 N 0,06 O 46,97. Von diesen Rohfasern wurde je eine Portion mit der Schulze'schen Oxydationsmischung nach vorgeschriebener Weise behandelt und darnach die Menge der rückständigen Masse ermittelt. Sie betrug bei a) 18,13, bei b) 18,54 Proc. der Rohfaser. Der Rückstand war in beiden Fällen vollkommen reine Cellulose, wie sich aus dem mikrochemischen Verhalten und aus der Elementaranalyse mit Gewissheit ergab, er enthielt nämlich a) C 44,54 H 6,47 O 48,99, b) C 44, 56 H 6,34 O 49,10. Aus diesen analytischen Resultaten berechnet sich für den oxydirten Theil der Rohfaser wiederum eine den vorigen ähnliche Zusammensetzung, nämlich a) C 55,1 H 6,6 O 38,3, b) C 55,0 H 7,2 O 37,8. Aus allen diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, *dass die Hauptmasse der die Nichtcellulose der Rohfaser ausmachenden Körper nicht aus der Meissner'schen Cuticularsubstanz bestehen kann*, sondern *dass in der Rohfaser von Wiesenheu und des entsprechenden Kothes ein Körper*, oder ein Complex von Körpern, *neben der Cellulose enthalten ist*, *dem ein procentischer Gehalt von circa* 55 *bis* 56 *C und von* 7 *bis* 9 *H zukommt.*

Deshalb können die Verf. bei ihren Rohfasern des Futters nicht eine

1) Extreme im C-gehalt : 56,1 und 54,0. 2) Extreme im C-gehalte 44,7 und 44,9,



solche Menge Verunreinigungen der Cellulose haben, wie sich bei der Behandlung mit Salpetersäure, — den Verlust als Nichtcellulose gerechnet, — ergeben hatte, sondern es muss gleichzeitig ausser dieser Substanz Cellulose in beträchtlichem Grade mit angegriffen worden sein. Dass die Cellulose der Einwirkung der Salpetersäure unterliegt, ist bekanntlich schon von Mitscherlich nachgewiesen und auch von Meissner und Shepard zugegeben und in Rechnung gezogen worden. Letztere haben aber die Grösse des Gewichtsverlustes, den Cellulose bei Behandlung mit Salpetersäure erfährt, bedeutend unterschätzt und haben dieselbe gar nicht zu ermitteln gesucht. Reine Cellulose, die aus schwedischem Filtrirpapier, einmal durch Behandeln desselben mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge (Weender Rohfaserbestimmung), das andere mal durch Behandlung desselben mit der Schulze'schen Oxydationsmischung dargestellt worden war, wurde von den Verf. ebenfalls und unter ganz gleichen Mengen und anderen Verhältnissen wie bei den mitgetheilten Versuchen mit Salpetersäure behandelt. Auch hier ergab sich ein ähnliches Verhalten, indem anfänglich eine mässige Gasentwicklung stattfand, die nach Kurzem aufhörte. Bei diesem Punkte der Oxydationsprocess unterbrochen, ergab sich schon ein Gewichtsverlust von 16,38, bezw. von 15,52 Proc. der angewendeten Menge. Nimmt man nun an, dass auch bei diesen Oxydationsversuchen der Heu-Rohfaser in gleicher Weise und in gleicher Menge Cellulose mit oxydirt und gelöst wurde, so bleiben nur noch circa 12 Proc. oxydirte Nicht-Cellulose darin übrig, eine Menge, die sich denn auch bei der Behandlung derselben Rohfaser mit der Schulze'schen Oxydationsmischung annähernd ergeben hatte. Verf. dürfen deshalb wohl auch mit Gewissheit annehmen, dass sie in der That höchstens 12 Proc. Nichtcellulose in den Rohfasern der verfütterten Heusorten hatten. Verf. wissen aber ferner, dass sie in der Rohfaser des Kothes neben der Cellulose eine Substanz von derselben elementaren Zusammensetzung haben, wie in den Rohfasern des Heues, und können deshalb schliessen und berechnen, dass die Menge dieser Substanz circa 33 Proc. betrug. Verf. kommen annähernd zu derselben Zahl, wenn sie die Resultate des zweiten Oxydationsversuchs mit der Koth-Rohfaser zu Grunde legen; sie fanden zwar nur ca. 29 Proc. Verlust, hatten aber dagegen einen Rückstand, der sowohl der Analyse, als dem mikrochemischen Verhalten nach noch keine reine Cellulose war, sondern nahezu die Zusammensetzung der Futter-Rohfaser hatte. Sieht man die Zusammensetzung, die sich für den fraglichen Körper bei der Rohfaser des Heues 1 bei der Oxydation mittelst des Schulze'schen Macerationsverfahrens ergeben hatte, — C 55,6, H 9,0, O 35,9 — als die richtige und für die Nichtcellulose der Heu-Rohfaser und der Koth-Rohfaser geltende an, so berechnet sich unter dieser Annahme der Gehalt der Rohfasern an Nichtcellulose wie folgt: Die Rohfasern des Futters enthielten:

	C	H	O(+N)	
In 100 Gew.-Th.	45,78	6,61	47,61	bei Heu 1
12 Gew.-Th. Nichtcellulose	6,67	1,08	4,25	
bleibt für 88 Gew.-Th. Cellulose	39,11	5,53	43,36	
berechnet sich f. 100 Cellul. zu	44,4	6,2	49,2	
In 100 Gew.-Th.	45,47	6,64	47,89	bei Heu 2
10 Gew.-Th. Nichtcellulose	5,56	0,90	3,54	
bleibt für 90 Gew. Th. Cellulose	39,91	5,74	44,35	
berechnet sich f. 100 Cellul. zu	44,4	6,4	49,2	

Die Rohfasern des Kothes enthielten

	C	H	O(+N)	
In 100 Gew.-Th.	48,04	6,67	45,29	von Heu 1
33 Gew.-Th. Nichtcellulose .	18,35	2,97	11,68	
bleibt für 67 Gew.-Th. Cellulose	29,69	3,70	33,61	
berechnet sich für 100 -	44,3	5,5	50,0	

	C	H	O(+N)	
In 100 Gew.-Th.	47,99	6,46	45,55	von Heu 2
32 Gew.-Th. Nichtcellulose .	17,79	2,88	11,33	
bleibt für 68 Gew.-Th. Cellulose	30,20	3,58	34,22	
berechnet sich für 100 -	44,4	5,3	50,0	

Bei der Entscheidung der Frage nun, ob diese neben der Cellulose in der Rohfaser des Wiesenheues enthaltene kohlenstoffreichere Substanz es ist, welche von ihren Versuchsthieren verdaut worden war, können Verf. unbedenklich diese eben durch Rechnung gefundenen Gehalte der Rohfaser an Cellulose und Nichtcellulose zu Grunde legen. Die 2 Versuchsthiere frassen pro Tag: von Heu 1: 8,781 Pfd. Trockensubstanz und darin 1,028 Pfd. Rohfaser und darin 0,123 Pfd. Nichtcellulose, von Heu 2: 3,534 Pfd. Trockensubstanz und darin 0,929 Pfd. Rohfaser und darin 0,093 Pfd. Nichtcellulose. Die Kothmenge betrug

von Heu 1			von Heu 2		
1,171	Pfd.	Trockensubstanz mit	1,347	Pfd.	Trockensubstanz mit
0,345	-	Rohfaser und darin	0,386	-	Rohfaser und darin
0,114	-	Nichtcellulose	0,123	-	Nichtcellulose.

Hiernach ist also von der Nichtcellulose, der neben der Cellulose in der Rohfaser befindlichen C-reicheren Substanz *wenig* oder *gar nichts* verdaut worden. Diese letztere Substanz lässt sich bis zu einer gewissen Grenze durch verdünnte Kalilauge von der Cellulose trennen; durch eine nachherige Behandlung der solcherweise behandelten Rohfaser mit schwach oxydirenden Mitteln, wie die Schulze'sche Mischung eine ist, lässt sich eine vollkommenere Trennung und eine quantitative Bestimmung der beiden in Betracht kommenden Körper vornehmen. Abgesehen aber davon, dass das Schulze'sche Macerationsverfahren nicht immer befriedigende Resultate liefert, so ist das Verfahren an sich so umständlich und zeitraubend, dass eine einfachere, rascher zum Ziele führende Methode der Cellulosebestimmung zum Zweck der Futteranalyse höchst erwünscht kommen müsste. In der Absicht, eine geeignete Methode aufzusuchen, und in der Ansicht, dass die Einwirkung von Säuren auf cellulosehaltige Futterstoffe ganz vermieden werden müsse, versuchten Verf. die Anwendung schwacher Oxydationsmittel in alkalischer Form, nämlich unterchlorig- und unterbromigsaures Kali.

Zunächst verwendeten sie zu diesem Zwecke Koth-Rohfasern des obigen Heues und von Rothkleeheu und kochten dieselben zweimal eine halbe Stunde lang mit einer Lösung von unterbromigsaurem Kali, deren Alkaligehalt dem der zur Bestimmung der Rohfaser gebräuchlichen (5/4 Proc.) Kalilauge entsprach. Der nach dem Auswaschen resultirende Rückstand enthielt noch bei Wiesenheu C 45,34 H 6,69 O 47,97, bei Kleeheu C 45,09 H 6,50 O 48,41. Wenn auch dieses Resultat gerade kein befriedigendes zu nennen ist, so ist doch gegründete Hoffnung vorhanden, dass auf diesem Wege das vorgesteckte Ziel zu erreichen sein wird.

(Landw. Versuchs-St. F. Nobbe. 13, 222 (1870).)

Ueber die Quantivalenz des Phosphors und über die Einwirkung von Phosphorchlorür und Brom auf Benzoesäure. Von A. Geuther und A. Michaelis. — Die Verf. zeigen zunächst, dass die Versuche von H. Wichelhaus „Ueber die Verb. des Phosphors“ (Ann. Ch. Ph. Supp. 6, 257) natürlich nicht, wie W. meint, die Dreiwerthigkeit des Phosphors im $POCl_3$ beweisen. Sie beschreiben dann folgende Versuche, die theilweise nicht mit den Beobachtungen von W. übereinstimmen. Lässt man zu der kalt gewordenen Mischung von 1 Mgt. Phosphorchlorür und 1 Mgt Wasser allmälig 2 Mgte Brom fliessen, so verschwindet die Farbe des Broms sofort unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff. Der

Rückstand liefert nach fractionirter Destillation unter Hinterlassung von etwas Phosphorsäure bei 110° siedendes Phosphoroxychlorid und einen krystallinisch erstarrenden Körper, dessen Siedepunct (195°) und Schmelzpunct (46°) mit dem des *Phosphoroxybromids* übereinstimmt und der in der That nichts anderes als diese Verbindung ist. $3PCl_3Br_2 + 3OH_2 = 2POCl_3 + POBr_3 + 3ClH + 3BrH$. Die Leichtigkeit, mit der die Bildung von Phosphoroxybromid auf diese Weise vor sich geht, ist besonders bemerkenswerth, denn man braucht nur ein Gemenge von PCl_3 und Br in einen feuchten Cylinder zu giessen, um sofort die Wände desselben sich mit Krystallen von Phosphoroxybromid überziehen zu sehen. Dieselben sind dann aber nicht farblos, sondern durch das überschüssige Brom roth gefärbt. Auf diese Weise lässt sich leicht und schnell Phosphoroxybromid in grösseren Mengen darstellen. Das gleichzeitig gebildete Phosphoroxychlorid kann man bequem durch Destillation entfernen, so dass man nahezu die berechnete Menge Phosphoroxybromid erhält. Man kann auch an Stelle der 3 Mgt. Wasser 1 Mgt. Perhydroxyloxalsäure $[C_2(OH)_6]$ anwenden, zur Darstellung grösserer Mengen des Phosphoroxybromids ist die Anwendung von Wasser zweckmässiger.

Die Verf. haben nun 40 Grm. Benzoesäure, 45,2 Grm. Phosphorchlorür und 52,4 Grm. Brom ganz in derselben Weise wie Wichelhaus auf einander wirken lassen. Die unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff flüssig gewordene Masse wurde alsdann der fractionirten Destillation unterworfen und es gelang bald, den bis 190° siedenden Antheil in zwei Producte von 110—115° und von 150—180° Siedepunct zu zerlegen. Alles dazwischen Siedende verschwand bei wiederholter Destillation vollständig, so dass ein Product, welches zwischen 135 und 137° constant gesiedet hätte, nicht zu erhalten war. Das zwischen 150 und 190° Siedende, welches vorhandenes Phosphoroxybromid enthalten musste, wurde in Eiswasser gesetzt, ohne dass selbst nach längerer Zeit eine Krystallisation zu bemerken war; als aber in die so abgekühlte Flüssigkeit ein kleines Kryställchen von Phosphoroxybromid gebracht wurde, erstarrte sie sofort zum grössten Theil. Die davon abgegossene Flüssigkeit wurde von Neuem rectificirt; sie liess sich zerlegen in Phosphoroxychlorid, in über 190° Siedendes und in ein Zwischenproduct, welches nach dem Abkühlen und Zufügen eines der vorher erhaltenen Krystalle wieder zum theilweisen Krystallisiren gebracht werden konnte. Durch fortgesetzte gleiche Behandlung und durch erneuertes Rectificiren des krystallisirten Theils liess sich eine Partie des Letzteren fast rein erhalten. Nebenhergehende Schmelzpunctbestimmungen dienten zur Controle. Der Schmelzpunct erhöhte sich bei fortgesetzter Reinigung stetig; da das Phosphoroxybromid aber in Phosphoroxychlorid sowohl als in Benzoylchlorid sehr leicht löslich ist, so erniedrigen nur sehr geringe Mengen von diesen Flüssigkeiten, wenn sie dem Phosphoroxybromid anhängen, seinen Schmelzpunkt schon beträchtlich. Es zeigt das die krystallisirte Substanz, welche zur Analyse verwandt wurde, und die schon bei 40°,6 C schmolz. Der grösste Theil von gebildetem Phosphoroxybromid ist vom Benzoylchlorid auf oben angegebene Weise indess nicht zu trennen. Von seiner Anwesenheit in dem höchst siedenden (196°), wiederholt rectificirten Theile kann man sich aber leicht überzeugen, wenn man denselben mit Wasser zersetzt. In der Lösung lässt sich dann eine ziemlich beträchtliche Menge von Brom und Phosphorsäure nachweisen.

Der von 110—115° siedende Antheil war *Phosphoroxychlorid.*

Danach ist also die von Wichelhaus angegebene Art der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoesäure *nicht richtig* und das von ihm für $PCl_2(OBr)$ gehaltene bei 135—137° Destillirende ein Gemenge gewesen, wohl hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid bestehend.

Ganz analog wie auf Benzoesäure wirkt PCl_3Br_2 auch auf Essigsäure ein $3PCl_3Br_2 + 3C_2H_3O.(OH) = C_2H_3O.Cl + PBr_3OPCl_3O + 3BrH$. Durch eine Nebenwirkung entsteht aber zugleich ein höher siedender Körper, der das

Chlorid einer gebromten Essigsäure zu sein scheint. Dieser verhindert das Erstarren des Phosphoroxybromids ebenfalls, so dass man auch, um es krystallisirt zu erhalten, genöthigt ist, das höchst Siedende abzukühlen.

Durch Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl nach Wöhler dargestelltes *Brombenzol* löst sich beim gelinden Erhitzen vollständig in Phosphoroxychlorid auf. Beim stärkeren Erhitzen bräunt sich die Lösung und es destillirt bei 196—200° eine die Augen heftig reizende Flüssigkeit über, während ziemlich viel Kohle im Destillationsgefäss zurückbleibt. Das Destillat besteht grösstentheils aus Chlorbenzoyl und Phosphoroxybromid, welch letzteres sich auf die oben angegebene Weise theilweise isoliren liess. Sieht man von der tiefer gehenden Zersetzung, welche die Ausscheidung der Kohle veranlasste, ab, so lässt sich die Einwirkung durch die Gleichung ausdrücken $3C_7H_5O.Br + PCl_3O = 3C_7H_5O.Cl + PBr_3O$. Da demnach Phosphoroxychlorid und Benzoylbromür gar nicht neben einander bestehen können, so muss, auch wenn man die Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoesäure als eine Wirkung von Phosphorsuperchlorid und Phorphorsuperbromid auf dieselbe betrachten wollte, was man ganz gut kann (denn $5PCl_3Br_2 = 3PCl_5 + 2PBr_5$), doch im Endproduct das Brom nicht als Benzoylbromid, sondern als Phosphoroxybromid enthalten sein.

(Jenaische Zeitschrift 6, 242 1871).)

Zur Theorie der Flamme. Von K. Knapp. — Gewöhnlich schreibt man das Nichtleuchten der Flamme eines Bunsen'schen Brenners der vollständigen Verbrennung zu, welche durch die zugeleitete Luft bewirkt werden soll. Das ist jedenfalls nicht der einzige Grund der blauen Flammenfärbung. Verf. beobachtete, dass auch andere Gase, die nicht direct die Verbrennung befördern können, z. B. Stickgas, Salzsäure, Kohlensäure eine blaue Färbung der Flamme hervorbringen, wenn man sie in die untere seitliche Oeffnung des Bunsen'schen Brenners leitet. Offenbar ist die Abkühlung der Flamme und die starke Verdünnung des Gases durch die neutralen Gasarten die Ursache des Nichtleuchtens.

(J. pr. Chem. N. F. 1, 428.)

Sicherheitsvorrichtung an Wasserbädern. Von K. Reuss. — Reuss wendet zum Erhitzen von Wasserbädern eine Lampe an, an der der Hahn durch einen langen Hebel leicht geschlossen werden kann. Der Drehpunct dieses Hebels ist eben der Hahn. Ist der Hebel nach oben gerichtet, so ist der Hahn offen, sinkt er nach unten, so wird das Zuströmen des Gases in die Lampe aufgehoben. In dem Wasserbade selbst ist nun am Boden ein Haken angebracht und dieser Haken wird durch einen dünnen Faden mit dem äusseren Ende des Hebels so verbunden, dass der Gashahn offen ist. Sobald das Wasserbad ausgekocht ist, brennt der Faden durch, der Hebel fällt herab und schliesst die Gaslampe zu.

(Z. analyt. Chem. 1870. 336.)

Ueber das Trocknen des Jodkaliums. Von O. Petterson. — Eingehend geschilderte Versuche führten den Verf. zu folgenden Resultaten: Erhitzt man Jodkalium nur bis zum Verknistern der Krystalle, so entstehen Spuren von Jodat, schmilzt man das Salz, so verliert es Jod. Die einzige Art Jodkalium ohne Zersetzung zu trocknen bietet das Erhitzen der Krystalle auf eine Temperatur von 180° bis zum constanten Gewicht. Schon wenig über 200° bildet sich jodsaures Salz.

(Z. analyt. Chem. 1870. 362.)

Ueber Thioanilin und Thiotoluidin.

Von V. Merz und W. Weith.

Unter die Elemente, welche sich durch besondere Harmlosigkeit organischen Verbindungen gegenüber auszeichnen, soll par excellence der Schwefel gehören. Wir haben schon (diese Zeitschr. N. F. 5, 586) auf das Unzulängliche dieser Anschauungsweise hingewiesen, insofern zahlreiche organische Substanzen, wenn man sie mit Schwefel erhitzt, Schwefelwasserstoff entwickeln. Es mus befremden, dass ein derartiges Verhalten des so leicht zugänglichen Schwefels bisher verkannt bleiben konnte. Literarische Nachforschungen ergaben in der That mehrfache Beobachtungen, welche auf das gleichartige Verhalten des Schwefels und der Haloïde hätten führen müssen — eine Zunutzeziehung ist indessen unterblieben. Wir übergehen daher weitere Details und erwähnen blos der Methode von Reimsch (Journ. pr. Ch. 1838.142) Schwefelwasserstoff darzustellen. Reimsch lässt in einem Gasentwicklungskolben Schwefel und Rindertalg schmelzen. Dass hiebei reichlich Schwefelwasserstoff entsteht, können wir bezeugen; auch empfehlen wir das Verfahren, um die Wechselwirkung von Schwefel und organischen Substanzen optisch (Bleilösung) und geruchsweise jedem Zweifel zu entziehen. Ausser dieser Methode hätten noch andere Wahrnehmungen das Agressive im Schwefel darthun können. Patienten, die anhaltend lac sulfuris geniessen, entwickeln, wie schon lange bekannt, einen ganz fatalen Geruch. Getragene Silbergegenstände laufen schwarz an. Völlig übereinstimmend wirkte auch ingerirtes Selen und Tellur, nur macht sich hier ein noch widerwärtigerer Geruch geltend. Dass Wasser einer Reaction unterzogen werde, fällt wohl ausser Betracht, die Amphide reagiren eben substitutionsweise auf Stoffe des Organismus — als zweites Prodnct entstehen Amphidwasserstoffe.

Wir haben zunächst die Wechselwirknng zwischen Anilin und Schwefel genauer studirt.

Schwefel und Anilin entwickeln beim Erhitzen Ströme von Schwefelwasserstoff. Dieser brennt, wenn man ihn anzündet, mit continuirlicher Flamme und setzt bei Stössen der siedenden Flüssigkeit zolllange Feuerzungen. Auf zwei Molecüle Anilin haben wir durchschnittlich ein Atom Schwefel genommen. Das Sieden unter Rückfluss wurde mehrere Tage lang unterhalten, bis kaum noch Schwefelwasserstoff entwich. Als Rückstand blieb ein dickes Oel. — Das überschüssige Anilin kann theilweise durch Erhitzen im Oelbade, vollständig durch Wasserdampf ertfernt werden; am besten destillirt man jedoch von vorneherein mit Wasser; was zurückbleibt, ist eine in der Hitze leicht flüssige, kalt fadenziehende und zähe Masse. Sie enthält neben indifferentem Harz eine basische Substanz. Extrahirt man mit verdünnter siedender Salzsäure, so bleibt ein Theil des Harzes, welches in der Kälte hart und spröde wird, ungelöst, ein anderer Theil

löst sich mit der Base, da das Harz zwar in Wasser unlöslich ist, aber von Salzsäure mehr noch von einer sauren Lösnng der Base gelöst wird. Dieser Umstand macht sich lästig. Die geläufigen Methoden des chemischen Repertoirs, Schmieren abzuschaffen, wollen nicht verfangen. Wird die saure braunrothe Lösung durch Alkali stufenweise gefällt, so präcipitirt zunächst hartnäckig Harz, anderes Harz bleibt aber vorwiegend gelöst. Die späteren Niederschläge waren allerdings liquider und weniger tingirt; Versuche um krystallisirte Salze wollten dagegen nicht oder nur andeutungsweise gelingen — ein unzweideutiges Resultat ist so überhaupt kaum zu erzielen.

Mehr empfiehlt es sich, das Salzsäureextract auf dem Wasserbade völlig auszutrocknen. Der zunächst glasartige Rückstand zerfällt schliesslich in Pulver; auf Wasserzusatz bleibt viel Harz ungelöst, um so mehr, je mehr Wasser genommen wurde. Stärkere Verdünnung veranlasst auch weitere Fällung. Wir fractionirten die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali; zunächst fällt rothbraunes Harz heraus, später jedoch ein helles und leicht bewegliches Oel, das aber meistens rasch erstarrt. Diese Substanz giebt ohne weiteres gut charakterisirte Salze; das wiederholt aus stark saurem Wasser umkrystallisirte Chlorhydrat ist so gut wie rein.

Seine wässrige Lösung secernirt, wenn man sie mit überschüssigem Alkali schüttelt, sofort weisse krystallinische Flocken.

Die Ausbeute an Base nach diesem Verfahren ist indessen nur wenig erquicklich. Vortheilhafter wird das rohe Chlorhydrat, wie es auf dem Wasserbade zurückbleibt, nur oberflächlich durch Alkali von Harz befreit, worauf man filtrirt, Alles ausfällt, was gefällt wurde in Aether-Weingeist löst und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure niederschlägt. Viel überschüssige Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst sehr merklich Sulfat gelöst bleibt. Der Niederschlag wird übrigens abfiltrirt, ausgewaschen, scharf abgepresst, in Aether-Weingeist zerrührt, wieder abgepresst u. s. w., bis der anfangs rothbraune Aether-Weingeist fast farblos abläuft. Das rückständige Sulfat ist nun fast rein weiss. Man löst es in heissem überschüssigem Wasser, lässt erkalten und übersättigt mit einem Alkali. Die Base fällt schön weiss und krystallinisch heraus — langsam in der Ruhe, rasch beim Schütteln. Behufs völliger Reinigung kann man sie als Chlorhydrat umkrystallisiren und aus diesem wieder abscheiden.

Zwei Analysen der Base ergaben im Mittel 66,48 5,70 12,75 u. 14,90 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

Diese Werthe führen zur Formel $C_{12}H_{12}N_2S$ mit 66,67 5,56 12,96 14,81 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel.

Wie obige Formel zeigt, entsteht unsere Base, indem ein Atom Schwefel je ein Atom Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin ersetzt; die Base ist hiernach Schwefel — oder Thiodianilin, kurzweg Thioanilin zu nennen. Ihrer Bildung entspricht die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH_2 \\ C_6H_5.NH_2 \end{matrix} + S_2 = H_2S + \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ \backslash \\ S \\ / \\ C_6H_4.NH_2. \end{matrix}$$

Unbequem am geschilderten Verfahren ist der nöthige starke Ueberschuss an Anilin, wie auch das lange Kochen mit Schwefel. Wir haben daher nach Abhilfe gesucht.

Zunächst bestätigte ein Versuch die Vermuthung, dass auf 180° erhitztes Thioanilin durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff, wenn auch nur sehr langsam, zersetzt wird; hiebei entsteht regressiv Anilin, und jedenfalls, wenigstens zunächst, auch Schwefel. Man kann nun Regressivbildungen zuvorkommen, wenn man die Reactionsproducte sofort trennt — eventuell durch weitere Reactionen unschädlich macht. In unserm Fall musste der Zusatz eines Metalloxyds, etwa von Bleiglätte, helfen — aller bei der Anilinschweflung entstandene Schwefelwasserstoff wird derart, unter Bildung von Schwefelblei, sofort verschwinden. Hiezu kommt noch, dass die Umsetzung von Bleioxyd und Schwefelwasserstoff viel Wärme[1]) liefert, dass gerade solche Reactionen maassgebend sind und häufig zur sogenannten prädisponirenden Verwandtschaft beitragen — auch diese Momente mussten eine Beschleunigung der Anilinschweflung durch Bleioxyd in hohem Grade wahrscheinlich machen.

In der That veranlasste Bleiglätte eine viel raschere Schweflung des Anilins; die Masse schwärzt sich schon gegen 120—130°, es entsteht Schwefelmetall, Thioanilin, daneben Harz und entweichen reichliche Wasserdämpfe. Offenbar gilt hier die Gleichung:

$$2C_6H_7N + S_2 + PbO = C_{12}H_{12}N_2S + PbS + H_2O.$$

Man nimmt auf ein Molecül Schwefel etwa zwei Molecüle Anilin und erhitzt auf 150—160° — am besten im Oelbad, der Schwefel löst sich auf; in diese Lösung wird nun, unter jeweiligem heftigem Schütteln, Bleiglätte bis zum Ueberschuss eingetragen. Jede Portion veranlasst ein starkes Sieden und Schäumen, indem massenhafter Wasserdampf austritt. Bei raschem Einwerfen der Bleiglätte überläuft der Kolbeninhalt. Unterbleibt schliesslich das Schäumen, so ist auch genug Bleiglätte zugesetzt worden. Man erhitzt nun noch eine Zeit lang, lässt erkalten, zerdrückt die schwarze, durch zusammengebackenes Schwefelblei partiell cohärente, übrigens schmierige Masse und erschöpft sie mit siedendem Alkohol. Der Weingeist wird abdestillirt und allenfalls rückständiges Anilin mit Wasser weggekocht, worauf man mit dem dunkeln harzigen Residuum, unter Fractionirung

1) Auf Grundlage der calorischen Molecule berechnen sich an 27000 Calorien

$$\underbrace{\overset{H_2O \quad\quad PbS}{(68924 + 19112)}}_{88036} - \underbrace{\overset{H_2S \quad\quad PbO}{(5482 + 55380)}}_{60862} = 27174 \text{ Calorien.}$$

und Darstellung von Sulfat, genau so verfährt, wie bei der directen Schweflung angeführt worden ist.

Die Methode mit Bleioxyd hat den Vorzug grösserer Expeditivität, auch hängen sich die hier gebildeten Harze weniger an's Thioanilin wie diejenigen des directen Verfahrens. Mehrfach wurde nach kurzem Fractioniren fast sofort feste Thiobase erhalten.

Die Base war übrigens durchaus identisch mit der zuvor erwähnten.

Eine Verbrennung ergab 66,45 und 5,72 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff; das Mittel zweier Schwefelbestimmungen 15,03 Proc.; ber. siehe oben.

Das Thioanilin löst sich kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Aus heissem Wasser krystallisirt es, unter zuvor milchiger Trübung, in weissen, atlasglänzenden dünnen aber zolllangen Nadeln. Gleiche Krystalle geben auch verdünnte Salzlösungen, wenn man sie mit Alkali übersättigt und ruhig stehen lässt — wird geschüttelt, so präcipitiren fast augenblicklich schön weisse krystallinische Flocken. Mehr, wie in reinem Wasser, löst sich die Thiobase in den eignen Salzlösungen; sie krystallisirt daraus in benzoesäureähnlichen Nadeln oder auch in förmlichen Blättern. Von heissem Benzol wird das Thioanilin reichlich aufgenommen, beim Erkalten jedoch grossentheils in centralen oder gekreuzten breiten Nadeln abgesetzt. Es ist geruchlos, schmeckt etwas brennend, reagirt neutral, schmilzt unter Wasser schon unter 100⁰ zu einem farblosen Oel, sonst, wie variirte und sorgfältige Bestimmungen ergaben, erst bei 105⁰. — Stark erhitztes Thioanilin erstarrt glasartig, andernfalls langstrahlig krystallinisch. Wird bis zur Destillation erhitzt, so entweichen kratzende Dämpfe, später hauptsächlich Anilin und Schwefelwasserstoff, während viel Kohle zurückbleibt.

Das Thioanilin verhält sich wie ein Diamin, es fixirt für gewöhnlich 2 Aeq. Säure, ohne sie jedoch zu nautralisiren. Die Salze krystallisiren durchweg ausgezeichnet.

Thioanilinchlorhydrat $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$—. Gefunden für bei 120⁰ getrocknetes Salz 49,40 5,36 11,16 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, berechnet 49,83 4,84 und 11,07 Proc. Mittel zweier Salzsäurebestimmungen 25,03 statt 25,26 Proc. Frisch krystallisirtes Salz enthält an 2 Mol. Krystallwasser, verwittert jedoch partiell sehr leicht, daher auch die Wasserbestimmungen von 1—2 Mol. schwankten.

Von Aether, Weingeist und kalter conc. Salzsäure wird das Chlorhydrat kaum gelöst, dagegen sehr leicht von reinem Wasser. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man es in farblosen langen Prismen, welche lebhaft glänzen und meist kuglich gruppirt sind. Schwach saure Lösungen hinterlassen über Schwefelsäure das Chlorhydrat in breiten oft zolllangen Nadeln. Ueber 200⁰ erhitztes Salz verliert sich in Ströme von Salzsäure und reichlich sublimirtes Anilinchlorhydrat, während schwarzgrünes schwefelreiches Harz zurückbleibt.

Thioanilinplatinchlorid $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. wird aus concentrirten Lösungen des Chlorhydrats durch Platinchlorid als gelbe, blättrig krystallinische Fällung erhalten. Verdünnte Lösungen bleiben zunächst klar, werden jedoch allmälig trüb und secerniren dunkle platinreiche Flocken — rasch und massenhaft beim Erhitzen. —

Das feuchte Platinsalz ist leicht veränderlich, das trockene beständiger und verträgt sogar 100°. Gefundenes Platin 30,60 und 30,74 Proc. ber. 31,47 Proc. Das Metalldeficit scheint an einer Depression durch Sauerstoffaufnahme zu liegen. —

Thioanilinsulfat $C_{12}H_{12}N_2S.H_2TO_4 + H_2O$. Gefunden im scharf getrockneten Salz 31,41 und 31,20 Proc. Schwefelsäure, ber. 31,21 Proc. — Lufttrockenes Salz verlor 5,63 Proc. Wasser, berechnet 5,42 Proc.

Das Sulfat löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem oder schwefelsäurehaltigem Wasser, fast gar nicht in Alkohol oder Aether. Aus heissem reinen oder besser schwefelsaurem Wasser krystallisirt das Sulfat in farblosen spiessigen Nadeln oder auch kurzen central stehenden Prismen; häufig entsteht vorerst ein Gewebe weisser haarfeiner Nadeln, die jedoch nach und nach in die erwähnten Krystalle umschlagen.

Thioanilinoxalat $C_{12}H_{12}N_2S.H_2C_2O_4$. Anhydrisches Salz. Gef. Oxalsäure 29,2 Proc., ber. 29,41 Proc. — Bildet feine farblose, auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Nadeln.

Basische Salze. Unter noch nicht genau festgestellten Umständen bildet das Thioanilin auch einsäurige Salze. So war paradoxer Weise die Zusammensetzung eines breitnadelig krystallisirten Chlorhydrats, welches wir aus scharf saurer Lösung erhalten und rasch reingewaschen hatten, genau diejenige des Monochlorhydrates $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$. Gef. im lufttrocknen Salz 12,55 und 12,53 Proc. Wasser. ber. 12,58 Proc. — Salzsäuregehalt der scharf getrockneten Verbindung 14,15 und 14,19 Proc., ber. 14,45 Proc. Von kaltem reinem Wasser wurde das Chlorhydrat kaum gelöst, leicht dagegen von saurem Wasser; siedendes Wasser veranlasste eine Spaltung in Basis und das normale Chlorhydrat. Versuche um Wiedergewinnung der basischen Verbindung blieben erfolglos.

Ausnahmsweise und nur ein einziges Mal haben wir auch ein basisches Thioanilinsulfat erhalten. Es wurde bei partieller Zersetzung der neutralen Verbindung durch Alkali als blättrige Fällung gewonnen. Formel $2(C_{12}H_{12}N_2S)H_2SO_4 + H_2O$. Das lufttrockene Salz verlor bei 120° 3,21 Proc. Wasser, ber. 3,27 Proc. Schwefelsäuregehalt der trocknen Verbindung 18,26 Proc., ber. 18,49 Proc. Durch siedendes Wasser zerfiel das basische Salz in Base und neutrales Sulfat. —

Die Salze des Thioanilins reagiren durchweg sauer, auch stark verdünnte Lösungen tingiren Fichtenholz schön orangefarben. Chlorwasser färbt die Lösungen zunächst bräunlichroth, worauf — rasch beim Schütteln — dunkelbraune, bei stark überschüssigem Chlor aber

ferridhydratfarbene Flocken ausfallen. Kaliumchromat fällt violette Flocken, die Weingeist violett löst. Eisenchlorid veranlasst langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung; dieselben Farbenerscheinungen erfolgen, wenn man mit nur wenig Kaliumchlorat und Salzsäure erhitzt, ein Ueberschuss an beiden Reagentien provocirt rostfarbene Flocken wie das freie Chlor. — Das Thioanilin verträgt auch siedende concentrirte Schwefelsäure ohne zu verkohlen; es wird von der erhitzten Säure zunächst farblos gelöst, dann färbt sich die Lösung tiefblau, schliesslich violett. Wird nun, oder besser bei der Blaufärbung, in Wasser gegossen, so entsteht eine prachtvoll rothe Lösung. — Die hier angeführten insgesammt recht empfindlichen Reactionen erlauben das Thioanilin[1]) mit grosser Leichtigkeit nachzuweisen.

Das Thioanilin ist, wie die haloïdirten Aniline, eine sehr beständige Verbindung. Von concentrirter Salzsäure wird es bei 200° noch gar nicht, bei 250° langsam und selbst gegen 300° nicht rasch zersetzt. Nach einstündigem Erhitzen auf letztere Temperatur war noch viel Base unverändert. Die Zersetzung liefert, ohne dass merklich Schwefelwasserstoff auftritt, viel Anilin und ein dunkelgrünes schwefelreiches Harz, von diesem bleibt Einiges smaragdfarben gelöst, die Hauptmasse fällt krustenförmig heraus. Eine Schwefelbestimmung ergab 34,59 Proc. Schwefel. Hiernach erfolgt zugleich eine Entschwefelung und Mehrschwefelung; beiläufig verlangt ein Trithioanilin 34,70 Proc. Schwefel.

Weingeistige Kalilösung ist gegen 200° noch ohne Wirkung auf das Thioanilin, ebensowenig reagirt geschmolzenes Aetzkali bei 230 bis 250° — wenigstens trat kein Anilin auf und war scheinbar alle Base bis an eine Bräunung intact geblieben.

Nascirender Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam und Wasser hatte weiter keinen Einfluss, als dass zunächst etwas Schwefelwasserstoff auftrat; später unterblieb jede Einwirkung. Der Schwefelwasserstoff dürfte an spurweisen Beimengungen liegen.

Concentrirte Salpetersäure löst das Thioanilin unter dunkelgrüner Färbung — wird erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction, wobei Ströme von Untersalpetersäure entweichen. Hiebei entsteht viel

---

1) Wir haben die Möglichkeit isomerer Thioaniline nicht ausser Acht gelassen, sind indessen auf kein ausreichend genügendes Indicium gestossen. Immerhin müssen wir anführen, dass die rohe aus Aether-Weingeist durch Schwefelsäure gefällte Thioverbindung ein in Wasser unlösliches Sulfat enthält. Die Base aus diesem Sulfat war nicht krystallisirt zu erhalten, gab indessen genau die sämmtlichen so sehr characteristischen Reactionen des Thioanilins. Das Chlorhydrat hatte den theoretisch erforderten Salzsäuregehalt. Gef. 25,04 und 25,03 Proc. Salzsäure, ber. 25,26 Proc. Merkwürdig bleibt indessen, dass Salzlösungen dieser Base theils durch Schwefelsäure gefällt wurden; der Niederschlag hatte annähernd die Zusammensetzung des basischen Thioanilinsulfats. Hiernach scheinen weitere Versuche angezeigt zu sein.

Schwefelsäure und Pikrinsäure, ein Theil des Schwefels bleibt indessen, wenn auch stundenlang gekocht wurde, organisch verbunden — wahrscheinlich als eine Nitrosulfosäure. Das sorgfältig gereinigte Kaliumpirat gab 14,64 Proc. Kalium, ber. 14,66 Proc.

Thioacetanilid

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N\langle^{C_2H_3O}_{H} \\ \quad \searrow S \\ \quad \nearrow \\ C_6H_4.N\langle^{H}_{C_2H_3O} \end{array}$$

Entsteht auf Zusatz von Chloracetyl zu der Benzollösung der Thiobase. Die ganze Flüssigkeit wird zum Brei; man presst es, extrahirt mit Wasser, um das beigemischte Chlorhydrat zu entfernen und krystallisirt die rückständige Acethylverbindung aus Weingeist um.

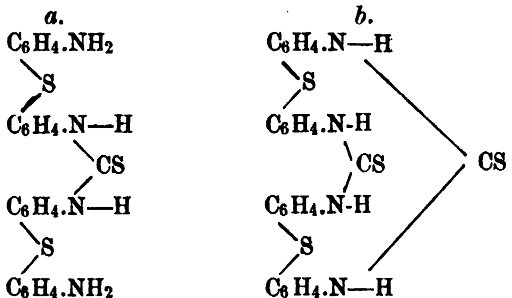
Besser als mit Chloracetyl erhält man die Acetylverbindung, wenn man die Thiobase und überschüssigen Eisessig mehrstündig unter Rückfluss sieden lässt. Die saure Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallisirten Magma von Thioacetanilid, dieses wird mit Aether abgewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt.

Eine Verbrennung des ersten Präparates gab 63,63 und 5,29 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, eine Schwefelbestimmung 10,69 Proc.; das Mittel zweier Schwefelbestimmungen im zweiten Präparat war 10,72 Proc. Die Formel der Acetylverbindung verlangt 64,0 5,33 und 10,67 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel.

Das Thioacetanilid löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, sehr wenig in Aether und kaum in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen weissen, oft etwas flachen Nadeln. Schmelzpunct des Chloracetylpräparates 213,5, des andern Präparates 215°. — Von verdünnter siedender Schwefelsäure wird die Acetylverbindung leicht zersetzt, wobei Essigsäure und Thioanilinsulfat entstehen.

Thiosulfocarbanilid. Werden Thioanilin und Schwefelkohlenstoff in weingeistiger Lösung erhitzt, so entweicht bald reichlich Schwefelwasserstoff, allmälig fallen leicht gelbliche Flocken heraus. Die Abscheidung hält mehrere Tage an. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Weingeist und Aether gewaschen, dann mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um Schwefel, der aus Schwefelwasserstoff entstanden sein konnte, wegzunehmen.

Wie schon das Reinigungsverfahren zeigt, ist das Thioanilin — Schwefelkohlenstoffproduct in den geläufigen Lösungsmitteln nicht oder doch kaum löslich. Die Analyse dieses Körpers gab 61,63 4,41 21,5 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; ein zweites Präparat enthielt 22,83 Proc. Schwefel. Die Formel *a.* verlangt 63,29 4,64 20,25 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel, die Formel *b.* 60,47 3,88 und 24,8 Proc.



Hiernach ist das Thioanilin-Schwefelkohlenstoffproduct ein variirendes Gemisch zweier Sulfocarbverbindungen. Die Mischung ist mikrokrystallinisch, sie schmilzt unter Zersetzung erst bei höherer Temperatur. Concentrirte siedende Salzsäure wirkt ziemlich langsam ein, wobei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Thioanilin entstehen. Ein senfölartiges Product wurde nicht beobachtet — muss also wenig beständig sein.

Harzproducte der Anilinschwefiung. Wir haben früher erwähnt, dass die directe Anilinschweflung nebenbei reichliche Harzbildungen mit sich bringt. Es schien Interesse zu haben, deren Schwefelgehalt kennen zu lernen, um über die Maximalschweflung bei überschüssigem Anilin eine Vorstellung zu erhalten. Die rückständigen Harze (siehe beim Thioanilin) wurden, um allenfalls noch adhärirende Base zu entfernen, anhaltend mit salzsaurem Wasser ausgekocht. Das Harz bildete nun eine schwarzgrünliche, harte, spröde, heiss jedoch pechige und fadenziehende Masse, welche in concentrirter Salzsäure nicht unlöslich war. Um die geringe Basicität scheidungsweise zu verwerthen, digerirten wir das Harz mit warmer concentrirter Salzsäure; das dunkle Harzextract wurde in Wasser gegossen, was eine reichliche Fällung veranlasste, die durch überschüssiges Ammoniak noch grösser wurde.

Das ausgeschiedene, abgewaschene, bei 120° getrocknete Harz enthielt 20,87 Proc. Schwefel. Es entspricht dies genau dem Schwefelgehalt eines einfach geschwefelten Thioanilins. Verlangt 20,78 Proc. Schwefel. Da die Uebereinstimmung eine blos zufällige sein konnte, wurde das analysirte Harz wiederum, wie früher, mit concentrirter Salzsäure behandelt, dann der Schwefelgehalt im ungelösten wie im gelöst gewesenen Theile bestimmt. Er hatte sich nicht verändert. Gef. 20,54 und 20,82 Proc. Schwefel. Merkwürdigerweise war auch das bei der ersten Salzsäureextraction ungelöst gebliebene Harz nicht höher geschwefelt. Wir haben es aus alkoholischer Lösung in zwei Portionen abgeschieden. Der Schwefelgehalt wurde wieder zu 20,51 und 20,60 Proc. gefunden. — Derselbe Schwefelgehalt, 20,80 Proc., bewährte sich für die Harzzugabe bei einer andern Darstellung von Thioanilin. Auch die Elementaranalysen zweier Harzfractionen führten zur Formel eines einfach geschwefelten Thioanilins

Gef. 62,44 4,72, dann 62,56 4,80 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff; ber. 62,34 und 4,67 Proc.

Hiernach ist das Harz wohl zweifellos ein chemisches Individuum. Seine Beziehungen zum Thioanilin giebt die Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ \quad >S \\ C_6H_4.NH_2 \\ \\ C_6H_4.NH_2 \\ \quad >S \\ C_6H_4.NH_2 \end{array} + S_2 = H_2S + S\!\!< \begin{array}{l} C_6H_4.NH_3 \\ \quad >S \\ C_6H_3.NH_2 \\ \\ C_6H_3.NH_2 \\ \quad >S \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}$$

Das aus concentrirter Salzsäure wiederholt fractionirte Harz bildet helle Flocken, schmilzt gegen 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer honiggelben Masse. Concentrirte erhitzte Schwefelsäure löst das Harz zunächst farblos, wird dann chromoxydgrün, endlich bräunlichviolett. Eingiessen in Wasser brachte hier in keinem Stadium eine beachtenswerthe Farbenerscheinung.

Unter Zuzug von Bleiglätte geschwefeltes Harz enthielt an 35,7 Proc. Schwefel, aus diesem mit Salzsäure gezogenes Educt an 25 Proc. Doch ist zu berücksichtigen, dass der Anilinüberschuss bei Darstellung fast null war.

Die vorerwähnten Analysen zeigen, dass bei stark überschüssigem Anilin und directer Schweflung auf 1 Mol. Base maximal 1½ Aequivalente Schwefel fixirt werden. Wie weit die Substitution im Anilin bei überschüssigem Schwefel gehen kann, werden wir gelegentlich noch ermitteln.

Thiotoluidin.

Wie das Anilin entwickelt auch das Toluidin, wenn man es mit Schwefel erhitzt, reichlich Schwefelwasserstoff. Wir haben uns indessen auf das Bleioxydverfahren beschränkt.

Da die Schweflung hier noch leichter erfolgt wie beim Anilin, wurde nicht über 140° erhitzt, im Uebrigen verfuhr man wie früher. Neben dem Thiotoluidin entstehen schwefelreiche Harze. Sie bleiben grossentheils ungelöst, wenn man das rohe trockene Chlorhydrat in Wasser aufnimmt; ihre Abscheidung wird durch partielle Fällung vervollständigt. Ist dies geschehen, so giebt überschüssiges Alkali ein reichliches Präcipitat von gelblicher, sofort fester Thiobase. Diese wird als salzsaures Salz mehrfach aus stark saurer Lösung umkrystallisirt, wieder abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt. Gef. im Mittel zweier Bestimmungen 68,79 6,74 13,47 Proc. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel; die Formel $C_{14}H_{16}N_2S$ verlangt: 68,85 6,56 und 13,11 Proc.

Das Thiotoluidin löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Weingeist, in Wasser, auch in heissem, dagegen nur wenig. Aus Weingeist krystallisirt die Thiobase in grossen farblosen, dem Naph-

talin ähnlichen Blättern, mehr benzoesäureartig aus den eigenen Salzlösungen. In diesen löst sie sich weit leichter als in reinem Wasser. Das Thiotoluidin ist geruch- und geschmacklos, reagirt neutral und schmilzt, wie übereinstimmende Versuche ergaben, bei 102,5—103°. Stark erhitzte Base entwickelt kratzende Dämpfe und zersetzt sich ähnlich wie Thioanilin.

Das Thiotoluidin bildet zweisäurige Salze, welche gut krystallisiren, indessen schon durch viel Wasser zersetzt werden. Sie reagiren hiernach stark sauer.

Thiotoluidinchlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Anhydrisches Salz. Mittel zweier Bestimmungen 22,68 und 10,25 Proc. Salzsäure und Schwefel, ber. 23,02 und 10,09 Proc. — Wird aus salzsaurem Wasser in langen farblosen und schön glänzenden Prismen erhalten. Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen feine gelbe Nadeln der Doppelverbindung $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl + PtCl_4$, Gef. im bei 100° getrockneten Salz 29,65 Proc. Platin, ber. 30,13 Proc. Verdünnte Lösungen des Chlorhydrats verhalten sich gegen Platinchlorid wie die entsprechende Anilinverbindung.

Thiotoluidinsulfat $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4$. Gef. 28,96 und 28,77 Proc. Schwefelsäure, ber. 28,66 Proc. — Präcipitirt aus alkoholischen Lösungen der Base als blendend weisser anhydrischer Niederschlag. Wird durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Base grossentheils zersetzt, krystallisirt dagegen aus schwefelsäurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, die 2 Molecüle Krystallwasser enthalten. Gef. 9,39, ber. 9,55 Proc. Wasser.

Erhitzte concentrirte Schwefelsäure löst das Thiotoluidin zunächst farblos, dann erfolgt malagafarbene Bräunung. Saure Lösungen der Base werden durch Erhitzen mit Oxydationsmitteln (wie Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Salzsäure u. s. w.) zuerst gelb, dann braunroth, hierauf himbeerroth tingirt, endlich fallen dunkle Flocken heraus. Durch Chlorwasser entsteht schon in der Kälte eine tief gelbrothe Färbung.

Noch mögen hier einige wenn auch wenig erspriessliche Versuche, Benzol zu schwefeln, angeführt werden.

Wird Benzol durch siedenden Schwefel gejagt, so macht sich Schwefelwasserstoff bemerkbar; das Destillat enthält ein Oel, welches wie Mercaptan riecht, indessen in nicht genügender Menge erhalten wurde. Aehnliche Widerwärtigkeiten brachte auch die Bleioxyd-Schwefelreaction. Energischer, also wie die Pentahaloïdverbindungen, reagirt fünffach Schwefelphosphor. Die Mischung liefert schon am Rückflusskühler reichlich Schwefelwasserstoff; das Reactionsproduct ist jedoch nicht destillirbar und, wie es scheint, stets phosphorhaltig. (Phenylthiophosphate?)

Rothglühender Spiessglanz wird bekanntlich durch Wasserstoff leicht reducirt. Auch Benzol giebt c. p. stromweise Schwefelwasserstoff; ausser wenig stinkendem Oel war indessen nur ein naphtalin-

ähnlicher, leicht mit Wasserdämpfen flüchtiger und kümmelartig riechender Körper entstanden. Dies sind die Eigenschaften des *Diphenyls*, welches bei hohen Hitzegraden, wie bekannt, direct aus Benzol entsteht. Unsere sorgfältig gereinigte und zweimal mit Wasserdämpfen übergetriebene Substanz schmolz schon bei 65°, für Diphneyl werden 70,5° angegeben. Eine Elementaranalyse beseitigte indessen jeden Zweifel. Gef. 93,30 und 6,48 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. für Diphenyl 93,50 und 6,50 Proc.

Das Schwefelantimon scheint im Wesentlichen nur die Diphenylwandlung des Benzols zu beschleunigen.

Zum Schluss wollen wir noch hervorheben, dass das Thioanilin und Thiotoluidin den ersten sicher constatirten Fall einer directen Schweflung organischer Substanzen bilden. Wie der Schwefel werden sich wahrscheinlich auch Selen und Tellur in organische Verbindungen einführen lassen. Die Analogie mit der Halogengruppe wäre dann eine vollständige.

Noch haben wir der angenehmen Pflicht zu genügen, Herrn A. Mylius, von der rühmlichst bekannten Firma J. R. Geigy in Basel, unsern besten Dank auszusprechen für die Liberalität, womit er uns unbeschränkte Quanta chemisch reiner Benzolderivate zur Verfügung stellte.

Zürich, 25. April 1871.
Universitätslaboratorium.

Untersuchung des indischen Geraniumöls.

Von Dr. Oscar Jacobsen.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 232.)

Verf. hat 2 Sorten käuflichen Geraniumöls untersucht; beide enthielten Spuren von Kupfer, welchen vielleicht die grünliche Färbung des Oels zuzuschreiben ist; ausserdem war die eine Sorte (sp. Gew. 0,887 bei 20°) mit etwa 8 Proc. Weingeist, die andere, etwas dickflüssigere (sp. Gew. = 910 bei 20°) dagegen mit reichlich 20 Proc. eines fetten Oels verfälscht; die letztere Sorte reagirte in Folge eines Gehaltes an Baldriansäure deutlich sauer, die erste dagegen nur ganz schwach sauer. Abgesehen von diesen Verunreinigungen fand Verf. im Geraniumöl nur einen einzigen wesentlichen Bestandtheil, und zwar ein nach wiederholtem Fractioniren ganz constant bei 232 bis 233° siedendes Oel $C_{10}H_{18}O$, welches Verf. *Geraniol* nennt; dieses Ergebniss steht im Widerspruch mit der Angabe Gladstone's (Jahresber. 1863. 548), dass das Geraniumöl mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper enthalte.

Das *Geraniol* ist isomer mit dem Borneol und mit den wesent-

lichen Bestandtheilen des Cajeputöls, des Hopfenöls, des Corianderöls und des Oels von Osmitopsis asteriscoïdes. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, optisch unwirksame Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, riecht sehr angenehm rosenartig, wird bei —15° nicht fest: verändert sich an der Luft nur sehr allmälig unter Sauerstoffaufnahme und hinterlässt dann bei der Destillation eine braune dickflüssige Masse, wie sie auch aus dem rohen Geraniumöl in wechselnden Mengen zurückbleibt; sp. Gew. = 0,8851 bei 15° und = 0,8813 bei 21°. — Erwärmt man Geraniol mit frisch geschmolzenem und gepulvertem Chlorcalcium auf höchstens 50°, kühlt dann die in trockener Luft filtrirte Lösung längere Zeit auf —10° ab, so entsteht eine krystallisirte Verbindung $2C_{10}H_{18}O + CaCl_2$, die durch stärkeres Erhitzen sowie durch Wasser sofort zersetzt wird. — Durch Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Geraniol entsteht Baldriansäure; geringe Mengen der letzteren entstehen auch schon bei längerem Kochen mit Barytwasser oder Kalilauge. Eine neutrale Lösung von Kaliumpermanganat bildet ebenfalls Baldriansäure und, falls die Erwärmung nicht vermieden wird, auch niedrigere Glieder der Fettsäurereihe, namentlich Essigsäure. Trägt man Geraniol allmälig in ein heisses Gemenge von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure ein, so destillirt vorzugsweise Essigsäure neben wenig Baldriansäure, während im Rückstand Bernsteinsäure bleibt. — Erhitzt man Geraniol mit Salpetersäure von 1,2 sp. Gew., so tritt eine heftige Reaction ein; neben flüchtigen Producten, unter welchen sich Nitobenzol und Blausäure befinden, entsteht zunächst eine gelbe harzartige Säure, nach längerem Kochen enthält die Flüssigkeit nur Oxalsäure aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung. Erwärmt man nur bis 80° und unterbricht die Einwirkung vor der heftigen Reaction durch Wasserzusatz, so entstehen verschiedene flüssige, campherartig riechende Producte, deren Siedepuncte theils niedriger, theils höher liegen als der des Geraniols.

Säuren verbinden sich mit dem Geraniol unter Wasseraustritt zu Aethern, welche denjenigen des Borneols entsprechen. *Geraniolchlorid* $C_{10}H_{17}Cl$ entsteht, wenn man Salzsäuregas durch Geraniol leitet, oder letzteres mit starker wässriger Salzsäure stundenlang auf 80 bis 90° erhitzt; ist eine gelbliche ölartige, optisch inaktive Flüssigkeit; wird bei 15° nicht fest, zersetzt sich bei der Destillation, riecht eigenthümlich campherartig aromatisch; sp. Gew. = 1,020 bei 20°. Silbernitrat fällt schon in der Kälte augenblicklich und vollständig. Alkoholische Kalilauge oder Ammoniakflüssigkeit zersetzen in der Kälte langsam, leicht beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren. *Geraniolbromid* und *Geranioljodid* entstehen, wenn man das Chlorid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromkalium oder Jodkalium zersetzt, als schwere ölige Flüssigkeiten, die noch leichter Doppelzersetzung zeigen als das Chlorid: das Jodid bräunt sich an der Luft und am Licht. Aehnliche aus den entsprechenden

Kaliumsalzen zu erhaltende Körper sind das *Geraniolcyanid, Geraniolrhodanid*, das *baldriansaure*, *zimmtsaure* und *benzoesaure Geraniol;* die beiden letzteren entstehen auch bei mehrstündigem Erhitzen von Geraniol mit Zimmtsäure oder Benzoesäure auf 200°, sie sind dickflüssig, werden aber auch bei —10° nicht fest. Keiner dieser Aether ist unverändert destillirbar. — *Geraniolâther* $C_{20}H_{34}O$ entsteht, wenn man Geraniolchlorid mit Geraniol, oder auch mit seiner 3- bis 4fachen Menge Wasser einige Zeit auf 180—200° erhitzt; ferner wenn man Geraniolchlorid längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbad erwärmt; das durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Product ist über Aetzkali zu rectificiren; er bildet eine farblose, pfeffermünzartig riechende, auf Wasser schwimmende, bei 187—190° siedende Flüssigkeit. — *Geraniolsulfid* entsteht aus dem Chlorid und einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium als gelbliche, in Wasser untersinkende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit; giebt mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol unlösliche Verbindung; ist nicht destillirbar, beim Erhitzen entweicht schweflige Säure, und das Destillat besteht grösstentheils aus dem Terpen des Geraniols — *Geraniën* $C_{10}H_{16}$ entsteht durch Einwirkung von schmelzendem Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid auf Geraniol. Farblose, leicht bewegliche, optisch inaktive Flüssigkeit, riecht eigenthümlich, an frische Möhren erinnernd; siedet nach wiederholter, zuletzt über Natrium vorgenommener Rectification bei 162—164°; sp. Gew. 0,842—0,843 bei 20°. — Oxydirt sich an der Luft rasch unter reichlicher Ozonbildung. Mit Salzsäure entsteht ein flüssiges Chlorhydrat. Ein Hydrat wurde nach der von Wiggers für das Terpin angegebenen Darstellungsmethode nicht erhalten. Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsproducte wie aus den isomeren Terpentinölen.

Ueber die Destillationsproducte eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Kalk.

Von Dr. Ferdinand Grimm.

(Ann. Chem. Pharm. 137, 249.)

Durch Destillation eines Gemenges von Kaliumbutyrat und Kaliumacetat erhielt Verf. *Aceton*, *Butyron*, *Propylmethylketon* und *Aethylmethylketon*. Näher untersucht wurden nur die beiden letzteren Körper; von dem Butyron hat Verf. festgestellt, dass es weder mit Natrium- noch mit Ammoniumbisulfit eine Verbindung eingeht, im Gegensatz zu Limpricht's Angabe (Ann. Ch. Pharm. 108, 184). Verf. macht darauf aufmerksam, dass unter den bekannten Ketonen nur diejenigen sich mit Bisulfiten verbinden, welche Methyl enthalten,

während diese Verbindbarkeit dem Diäthylketon, dem Propyläthylketon und dem Dibutylketon abgeht.

Propylmethylketon $C_5H_{10}O$. Die bei der Destillation eines Gemenges der genannten Kaliumsalze erhaltene Flüssigkeit begann bei 60° zu sieden und war bei 320° unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes vollständig übergegangen, ohne einen irgendwie constanten Siedepunct erkennen zu lassen. Der bei abermaliger Rectification zwischen 85 und 120° siedende Antheil wurde mit Natriumsulfit behandelt, die abgepresste Verbindung mit Natriumcarbonat zerlegt; allein auch die wiederum abgeschiedene Flüssigkeit zeigte keinen einigermassen constanten Siedepunct, weshalb sie nochmals mit Natriumbisulfit behandelt wurde. Die wieder durch Natriumcarbonat abgeschiedene Flüssigkeit ging nach dem Entwässern über geschmolzenem Kaliumcarbonat bei eingesenktem Thermometer zwischen 80 und 110° über, durch wiederholtes Fractioniren konnte daraus ein constant zwischen 99 und 101° siedendes Keton von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$ abgeschieden werden. — Dieses Propylmethylketon ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von acetonartigem, aber weit weniger penetrantem Geruch und dem spec. Gew. 0,8078 bei 18,5° Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht und wird bei längerem Stehen mit Kaliumcarbonat an der Luft nicht verändert. Seine schön krystallisirenden Verbindungen mit Bleisulfaten sind trocken luftbeständig, werden aber schon durch kochendes Wasser, leichter noch und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalicarbonate zerlegt; die Natriumverbindung enthielt 11,75 Proc. Natrium, woraus Verf. die Formel $C_5H_9NaO,SO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ableitet. — Mit diesem Keton stimmt Frankland und Duppa's äthylirtes Aceton (diese Zeitschr. N. F. 2, 271) in allen Eigenschaften überein; wahrscheinlich sind aber auch damit identisch das Propion von Limpricht und v. Uslar (Ann. Ch. Pharm. 94, 327) und das Butyrylmethylür von Friedel (diese Zeitschr. N. F. 5, 486), obwohl die Siedepuncte der beiden letzteren Verbindungen (110° und 111°) abweichend angegeben sind. — Verf. hat auch durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Keton den Pseudoamylalkohol und das Pinakon dargestellt, die Friedel (a. a. O.) bereits aus seinem Butyrylmethylür erhalten hat. Den Siedep. des Alkohols fand Verf. bei 118 bis 120°, den des Pinakons bei 225—230°; letzteres erstarrte bei ruhigem Stehen allmälig zu einer krystallinischen Masse.

Aethylmethylketon C_4H_8O; aus den niedriger siedenden Antheilen des erhaltenen Ketongemisches konnte Verf. eine bei 77—79° siedende, acetonartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom sp. Gew. 0,8063 bei 15,3° isoliren. Sie liefert durch Oxydation Essigsäure, stimmt auch sowohl in ihren Eigenschaften als in ihrer Zusammensetzung mit dem bereits bekannten Aethylmethylketon überein und wird daher vom Verf. als identisch mit diesem betrachtet. — Limpricht und v. Uslar's (a. a. O.) bei 66° siedendes Propylal

konnte Verf. aus dem gut getrockneten Ketongemisch nicht abscheiden; Verf. fand aber, dass ein geringer Wassergehalt den Siedepunct dieses Gemisches so verändert, dass ein grosser Theil zwischen 65 und 66° übergeht; ebenso, dass wasserhaltiges gewöhnliches Aceton erst über 60° siedet, und vermuthet daher, dass Limpricht u. v. Uslar's Propion ein noch Wasser enthaltendes Gemisch von gewöhnlichem Aceton und Aethylmethylketon gewesen sei.

Ueber die Naphtylpurpursäure und ihre Derivate.

Von Dr. Erwin v. Sommaruga.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 327.)

Verf. hat die naphtylpurpursauren Salze und den nach der Beobachtung von Hlasiwetz (Anzeig. Wien. Acad. 1869. 113) bei Darstellung dieser Salze entstehenden blauen Körper, den Verf. *Indophan* nennt, näher untersucht.

1. *Naphtylpurpursäure.* Zur Darstellung von naphtylpurpursaurem Kalium kocht man Binitronaphtol in dem 40fachen Gewicht gewöhnlichen Weingeistes gelöst etwa 1/2 Stunde lang am Rückflusskühler, während man gleichzeitig allmälig eine concentrirte Lösung von Cyankalium, die mit so viel Weingeist versetzt ist, dass das Salz eben nicht herausfällt, einfliessen lässt; es bildet sich anfangs orangegelbes Binitronaphtolkalium, welches allmälig verschwindet, während die Flüssigkeit eine tiefbraune Farbe annimmt. Man destillirt dann einen Theil des stark nach Cyanäthyl riechenden Weingeists ab, sammelt das beim Abkühlen der Laugen sich abscheidende Salz, presst es aus und krystallisirt es aus Wasser um. Das *naphtylpurpursaure Kalium* $C_{11}H_6N_3O_4K$ besteht aus sehr löslichen, mikroskopischen, braunen, am Rand durchsichtigen Blättchen. Feucht scharf ausgepresst zeigt es grünen metallischen Reflex, durch blosses Ausbreiten auf Papier getrocknet erscheint es dagegen glanzlos und dunkelbraun. Auch die übrigen naphtylpurpursauren Salze sind schwer rein zu erhalten, krystallisiren schlecht und besitzen weder die äussere Schönheit, noch die reinen Farbentöne der Lösung der purpursauren Verbindungen anderer Radicale. Das *Ammoniaksalz* $C_{11}H_6N_3O_4(NH_4)$ scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Salmiaklösung allmälig aus und kann aus Wasser umkrystallisirt werden; abgepresst hat es etwas intensiveren Metallglanz als das Kaliumsalz; die Lösung ist dunkelrothbraun. Das *Baryumsalz* $(C_{11}H_6N_3O_4)_2Ba$, das *Calciumsalz* $(C_{11}H_6N_3O_4)_2Ca$, das Strontiumsalz und die Salze mit schweren Metallen sind dunkelbraune amorphe Niederschläge. — Die Naphtylpurpursäure lässt sich nicht unzersetzt aus ihren Salzen abscheiden.

Die Naphtylpurpursäure entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Binitronaphtol}}{C_{10}H_6(NO_2)_2O} + 2CNH + H_2O = \underset{\text{Naphtylpurpursäure}}{C_{11}H_7N_3O_4} + CO_3 + NH_3$$

Da die Phenylpurpursäure nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_3O + 3CNH + H_2O = C_8H_5N_5O_6 + CO_2 + NH_3$$

Trinitrophenol — Phenylpurpursäure

und die Cresylpurpursäure nach analoger Gleichung entstehen, so lässt sich der Schluss ziehen, dass die Anzahl der in Reaction tretenden Cyanwasserstoffmolecüle gleich der Anzahl der NO_2-Gruppen ist, welche die Nitroverbindung enthält.[1]) Dieser Annahme widerspricht die von Pfaundler und Oppenheim (diese Zeitschr. N. F. 1,469) aufgestellte Bildungsgleichung der Metapurpursäure:

$$C_6H_4(NO_2)_2O + 3CNH + H_2O = C_8H_6N_4O_4 + CO_2 + NH_3$$

Binitrophenol — Metapurpursäure

Verf. hat gemeinschaftlich mit Herrn Benedikt die Versuche von Pfaundler und Oppenheim wiederholt und gefunden, dass der Metapurpursäure die Formel $C_7H_5N_3O_4$ zukommt, dass deren Bildung also nach der Gleichung $C_6H_4(NO_2)_2N + 2CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ erfolgt. Pfaundler und Oppenheim schreiben vor, die Temperatur der Lösung von Binitronaphtol und Cyankalium auf 60° zu erhalten; Verf. hat gefunden, dass die Reaction sich bei 60° niemals vollendet, man muss mindestens bis auf 70°, kann auch bis zum Sieden erhitzen; bei niedrigerer Temperatur bleibt stets ein Theil des Binitrophenols unzersetzt, so dass Pfaundler und Oppenheim ein unreines Präparat in Händen hatten. Reines metapurpursaures Kalium löst sich sehr leicht zu einer dunkelrothen, mehr ins Gelbliche als ins Violette ziehenden Lösung, krystallisirt gut in purpurbraunen Krystallen mit metallisch grünem Reflex und wird bei 100° nicht verändert.

Naphtylpurpursaure Salze geben bei Oxydation mit Salpetersäure ein Gemisch von Mono- und Binitronaphtol; beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Hemimellithsäure, Phtalsäure und Benzoesäure.

2. *Indophan.* Zur Darstellung erhitzt man in einem geräumigen Kolben 30 Grm. Binitronaphtol mit 2 Liter Wasser zum Sieden, fügt Ammoniak zu bis zur vollständigen Lösung und tröpfelt die heisse concentrirte Lösung von 45 Grm. reinem Cyankalium zu. Die Flüssigkeit kommt meist in beträchtliches Schäumen; das bei der etwa 10 Minuten dauernden Reaction ausgeschiedene Indophan wird sofort abfiltrirt und so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das braune Filtrat enthält naphtylpurpursaures Salz, welches daraus indess weniger leicht zu gewinnen ist als nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode mit Anwendung alkoholischer Lösungen, bei welchen sich kein Indophan bildet. — Das abfiltrirte Indophan erscheint als violetter Schlamm mit prächtig grünem Metallglanz, ist indessen noch keineswegs rein, denn es ist im wesentlichen

---

1) Nach Versuchen des Verf.'s werden die beiden isomeren Mononitrophenole unter den bei den Bi- und Trinitroverbindungen eingehaltenen Bedingungen durch Cyankalium nicht zersetzt, sondern nur in Kaliumsalze verwandelt.



ein Gemenge von freiem Indophan und dessem Kaliumverbindung. Wäscht man es lange mit siedendem Wasser, so löst sich eine kleine Menge; ein Zusatz einer geringen Menge von Kaliumcarbonat zu dem Waschwasser verhindert diese Lösung, während doch geringe Mengen einer Verunreinigung sich mit brauner Farbe auflösen. Zur völligen Reinigung des Indophans wird der Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt, dann wieder völlig ausgewaschen; zur Darstellung der Kaliumverbindung dagegen erhitzt man den Niederschlag mit wässriger Kalilauge und wäscht dann bis zum völligen Verschwinden der Reaction, wozu grosse Wassermengen erforderlich sind. Ebenso stellt man aus einem Schlamm von reinem Indophan und Natronlauge die Natriumverbindung dar. Diese beiden Verbindungen sind es hauptsächlich, die so indigoähnlich aussehen; sie sind blau mit einem Stich ins Violette und, namentlich trocken, kupferschimmernd. Das reine Indophan ist violett mit grünem Metallglanze.

Das Indophan löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff kaum spurweise, ein wenig in geschmolzenem Naphtalin; da es weder krystallisirt noch sublimirt noch sublimirbar ist, so sind die Schönheit und das Feuer der Farbe fast die einzigen Anhaltspuncte zur Beurtheilung der Reinheit der Verbindung. Die reine Verbindung löst sich in concentrirrer Schwefelsäure mit schönster Purpurfarbe und fällt beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser in Flocken wieder aus; auch in warmem Eisessig löst sie sich ziemlich leicht. — Die Zusammensetzung des bei 115 bis 120° getrockneten Indophans entspricht der Formel $C_{22}H_{10}N_4O_4$, die der weniger andauernd getrockneten Verbindung der Formel $C_{22}H_{10}N_4O_4 + H_2O$; die *Kaliumverbindung* ist $C_{22}H_9N_4O_4K + H_2O$, die Natriumverbindung $C_{22}H_9N_4O_4Na + H_2O$. Die Beziehungen des Indophans zur Naphtylpurpursäure lassen sich durch die Formel

$$\underset{\text{Naphtylpurpursäure}}{2C_{11}H_7N_3O_4} - 2NO - 2H_2O = \underset{\text{Indophan}}{C_{22}H_{10}N_4O_4}$$

ausdrücken. — Salpetersäure erzeugt auf Indophan ein braunrothes, in Alkalien mit rothbrauner Farbe lösliches Oxydationsproduct. Indophan wird durch Kalk und Eisenvitriol nicht reducirt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht ein dunkelgrüner Körper, dann braungelbe Lösungen, die beim Absättigen humusartige Körper fallen lassen. Mit schmelzendem Kaliumhydrat entstehen dieselben Zersetzungsproducte, die aus der Naphtylpurpursäure entstehen.

Ueber einige Derivate des Cumarins.

Von W. H. Perkin.

(Chem. Soc. J. 9,37.)

Der Verf. ergänzt und berichtigt seine früheren Mittheilungen (diese Zeitschr. N. F. 7, 93 und 94). Das *Monobromcumarin* lässt

sich am leichtesten durch Zusatz von alkoholischem Kali zu Cumarinbromid erhalten, welches in Alkohol suspendirt ist. Das *Dibromcumarin* wird am leichtesten erhalten, wenn man dem Brom etwas Jod zusetzt. Es schmilzt bei 183⁰, nicht wie früher angegeben, bei 174⁰. Das *βMonobromcumarin* aus der Natriumverbindung des Bromsalicylaldehyds mit Essigsäure-Anhydrid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in flachen augenscheinlich rhombischen Prismen, die bei 160⁰ schmelzen. Auf dieselbe Weise hat der Verf. aus Dibromsalicylaldehyd ein *βDibromcumarin* $C_9H_4Br_2O_2$ erhalten, welches in kurzen harten, in Alkohol schwer löslichen Nadeln krystallisirt, bei 176⁰ schmilzt und beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt wird.

Eine Lösung von Cumarin in Chloroform absorbirt Chlorgas, ohne dass sich mehr als geringe Spuren von Salzsäure bilden. Beim Verdunsten bleibt ein honigähnlicher Syrup von *Cumarindichlorid* $C_9H_6O_2.Cl_2$, welcher sich beim Aufbewahren zu zersetzen scheint, beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali sich in *αChlorcumarin* und Salzsäure spaltet. Das *αChlorcumarin* $C_9H_5ClO_2$ wird auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 1 Th. Cumarin und 3 Th. Phosphorchlorid allmälig im Oelbade auf 200⁰ erhitzt und die dunkelbraune Flüssigkeit mit Wasser behandelt. Es wird durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Nadeln, ist ziemlich löslich in Alkohol und etwas in heissem Wasser. Es schmilzt bei 122—123⁰ und ist demnach verschieden von dem βChlorcumarin, welches Bäsecke (diese Zeitschr. N. F. 6, 583) aus Chlorsalicylaldehyd erhielt.

Wird Chlor durch eine Lösung von Cumarin und Jod in Tetrachlorkohlenstoff geleitet, so wird es rasch absorbirt unter Entwicklung von Salzsäure. Es scheidet sich ein rother Körper ab und beim Verdunsten bleibt ein öliger Rückstand, der beim Uebergiessen mit Alkohol sich in einen weissen Brei verwandelt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines *Tetrachlorcumarin* $C_9H_2Cl_4O_2$ ist. Es schmilzt bei 144—145⁰, ist schwer löslich in Alkohol, woraus es in kleinen weissen Nadeln krystallisirt. Alkoholisches Kali zersetzt es unter Bildung von Chlorkalium und dem Kaliumsalze einer neuen bis jetzt nicht näher untersuchten Säure.

Cumarilsäure $C_9H_6O_3$. Beim Erhitzen von αBrom- oder αChlorcumarin mit alkoholischem Kali lösen sich diese nach und nach auf, aber sobald der Siedepunct erreicht wird, erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Es wird dann so viel Wasser als zur Lösung erforderlich ist hinzugesetzt und die Flüssigkeit etwa eine Stunde im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich cumarilsaures Kalium in Nadeln ab. Aus der Mutterlauge kann eine weitere Menge dieses Salzes durch Zusatz von Kalilauge gefällt werden. Salzsäure fällt aus dem Salze die freie Säure, welche durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Die Cumarilsäure schmilzt bei 192—193⁰ und destillirt ohne Rückstand, zersetzt sich dabei aber theilweise unter Bildung eines öligen, wie Naphtalin riechenden Körpers. Bei vor-

sichtigem Erhitzen sublimirt sie. Ihr Dampf riecht erstickend. Sie ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, aber schwierig in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus siedendem Wasser, worin sie mässig löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten in schönen, der Benzoe- u. Zimmtsäure ähnlichen Nadeln. Durch einstündiges Erhitzen mit Kalihydrat auf 180° wird sie nicht zersetzt. Sie ist einbasisch. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in leicht löslichen concentrisch vereinigten flachen Prismen, das *Natriumsalz* in durchsichtigen rechteckigen Tafeln, das *Kaliumsalz* in langen Prismen. Letzteres ist in kaltem Alkohol schwer löslich, in 20proc. Kalilauge nahezu unlöslich. Das *Calcium-* u., *Baryumsalz* sind krystallinische, schwer lösliche Niederschläge; das *Silbersalz* $C_9H_5O_3Ag$, das *Bleisalz* und das *Quecksilbersalz* sind weisse Niederschläge, das *Eisenoxydsalz* ein hellbrauner Niederschlag.

Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3$. Wird auf dieselbe Weise aus αDibromcumarin erhalten. Sie schmilzt über 250°, krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, aber wenig in Wasser. Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 180° wird sie zersetzt. Ihr Salze gleichen sehr den cumarilsauren.

Cumarinsulfosäure. Die früher (diese Zeitschr. N. F. 7. 94) beschriebenen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser und sind $C_9H_5O_2.SO_3H+2H_2O$. Das *Ammoniumsalz* krystallisirt in seideartigen in Wasser nnd Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet schöne durchsichtige rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser, nahezu unlöslich in Aklohol. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in flachen Prismen. Das *Baryumsalz* $(C_9H_5O_2.SO_3)_2Ba+5H_2O$ und das *Strontiumsalz* $(C_9H_5O_2.SO_3)_2Sr+H_2O$ krystallisiren gut.

Cumarindisulfosäure $C_9H_4O_2(SO_3H)_2$. Das *Baryumsalz* $C_9H_4O_2(SO_3)_2Ba+H_2O$ ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich und kann deshalb leicht von dem Baryumsalz der Monosulfosäure getrennt werden.

Ueber einige Gesetzmässigkeiten in der aromatischen Gruppe. Von Rudolph Fittig. — Die interessanten Versuche von V. Meyer haben, wie mir scheint, mit grosser Wahrscheinlichkeit ergeben, dass eine Anzahl von Körpern, welche man bislang als Orthoverbindungen ansah, der Metareihe angehören und umgekehrt. Diese Ansicht wird dadurch wesentlich unterstützt, und gewinnt an Wahrscheinlichkeit, dass sich bei ihrer consequenten Durchführung einige gesetzmässige Beziehungen ergeben, welche bislang durch die unrichtige Auffassung der einzelnen Verbindungen verdunkelt wurden. Die wichtigste davon scheint mir die zu sein, dass alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nicht die für die Meta- und Paraverbindungen characteristischen Oxydationsproducte liefern, sondern ganz zerstört werden. Ich habe das vor kurzem beim Orthoxylol und der Orthotoluylsäure gefunden, ich habe ferner gezeigt, das die Phtalsäure durch ihre grosse Unbeständigkeit beim Behandeln mit diesem Oxydationsgemisch sich so wesentlich von den isomeren Säuren unterscheidet. Kraut (Ann. Chem. Paarm. 250, 9) hat

dieselbe Eigenschaft bei der Salicylsäure beobachtet und man kann mit Sicherheit annehmen, dass ein Versuch die Methyl- und Aethyl-Salicylsäure aus den Ortho-Kresoläthern in ähnlicher Weise wie die Anissäure und die Aethylparaoxybenzoësäure darzustellen, ein negatives Resultat ergeben wird. Vor Allem interessant aber scheinen mir die Versuche von Beilstein zu zein, der gefunden hat, dass auch die Orthosubstitutionsproducte des Toluols, das Orthochlortoluol, das Orthojodtoluol und das Orthonitrotoluol, welche von ihm noch als Metaverbindungen aufgefasst und beschrieben sind, beim Behandeln mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure keine substituirte Benzoësäuren liefern, sondern verbrannt werden. — Ein gewisses Interesse in dieser Hinsicht bietet auch das Verhalten der Trimethylbenzole. Aus dem Mesitylen, der Mesitylensäure und der Uvitinsäure, in denen keine Orthostellung vorhanden ist, lässt sich durch Chromsäure noch die Trimesinsäure erhalten. Beim Pseudocumol (1 : 2 : 4) in welchem zwei Methylatome in der Orthostellung sich befinden, lassen sich beim Behandeln mit Salpetersäure die beiden in der Parastellung zu einander befindlichen Methylatome leicht oxydiren, behandelt man aber die einbasischen Säuren oder die zwei basische mit Chromsäure, so zerfällt das Molecül sofort.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure auf das Toluol entstehen jedesmal zwei isomerische Substitutionsproducte, vorzugsweise die Paraverbindungen und daneben in kleinerer Menge die Orthoverbindungen, aber keine der Metareihe angehörige Substitutionsproducte. Man ist zu der Annahme berechtigt, dass dasselbe bei der Einwirkung von Chlor und Brom der Fall ist und dass die kleine Menge von flüssiger Verbindung, welche den Schmelzpunct des Parabromtoluols herabdrückt, Orthobromtoluol ist. Damit in vollständigem Einklang stehen die Beobachtungen von Hübner und Wallach (diese Zeitschr. N. F. 5, 499), dass das bei starker Abkühlung flüssig bleibende Bromtoluol bei der Oxydation mit Chromsäure keine andere Säure als Parabrombenzoësäure liefert. Hätte dieser flüssig gebliebene Theil Metabromtoluol enthalten, so hätte zugleich gewöhnliche Brombenzoësäure entstehen müssen, war aber Orthobromtoluol vorhanden, so musste dieses verbrannt und nur das darin noch aufgelöste Parabromtoluol zu reiner Parabrombenzoësäure oxydirt werden. Auch meine eigenen Versuche, glaube ich, beweisen, wie ich schon an einem anderen Orte (Ann. Chem. Pharm. 153, 281) bemerkt habe, dass in dem nur durch fractionirte Destillation gereinigten Bromtoluol keine Metaverbindung enthalten sein kann. Ich würde in diesem Falle durch die Einführung von Methyl wahrscheinlich ein mit Metaxylol verunreinigtes Paraxylol erhalten haben, aber in meinem Paraxylol war keine Spur von Metaxylol enthalten. Wie ich aber gleichfalls schon bemerkt habe, ist es möglich, dass meinem Paraxylol eine sehr geringe Menge von Orthoxylol beigemengt war. Die Versuche von Jannasch (diese Zeitschr. N. F. 7, 117) bestärken mich in dieser Meinung, wenngleich sie kein directer Beweis dafür sind, da ich meine Kohlenwasserstoffe früher nie abgekühlt habe und mein Paraxylol vielleicht bei dieser Operation gleichfalls erstarrt wäre. Erst nachdem ich in Gemeinschaft mit Jannasch das feste Durol erhalten hatte, habe ich auch das synthetische Trimethylbenzol abgekühlt und gefunden, dass dieses bei niedrigerer Temperatur gleichfalls krystallisirt. —

Ich glaube, dass die Isomerieverhältnisse beim Toluol und Xylol vollkommen klar sind und dass man zu ihrer Erklärung nicht die unwahrscheinliche Hypothese zu machen braucht, die augenscheinlich der sonst sinnlosen Notiz von Hübner (diese Zeitschr. N. F. 7, 117) zu Grunde liegt, dass schon das Toluol ein Gemenge von isomerischen Kohlenwasserstoffen sei. Die Beobachtungen von Jannasch werden schwerlich etwas an dieser Auffassung der Isomerieverhältnisse ändern, Jannasch wird nur das bestätigt finden, was ich Ann. 153, 282 bemerkt habe, dass nämlich, wenn auch mein Paraxylol möglicher Weise mit einer kleinen Menge von Orthoxylol verunreinigt gewesen ist, doch die von mir beschriebenen Derivate reine Paraxylolverbindungen sind. Auch die Annahme von Jannasch,

dass die Paraxylylsäure von einem anderen Kohlenwasserstoff als die Xylylsäure abstammt, halte ich nach meinen Untersuchungen für sehr unwahrscheinlich, wiewohl ich auf die Möglichkeit gleichfalls schon früher hingewiesen habe. Für die Xylylsäure ist die Constitution 1:2:4 [1]), für die Paraxylylsäure ist, da sie in Orthoxylol übergeht, ausser der von mir angenommenen Constitution 1:3:4 [1]) nur noch die Constitution 1:2:3 möglich. Ein Trimethylbenzol von dieser Constitution kann aus dem Meta- und dem Orthoxylol und folglich auch aus dem Xylol des Steinkohlentheers und einem mit Orthoxylol verunreinigten Paraxylol entstehen. Bei der Oxydation des synthetischen Trimethylbenzols entstehen aber beide Säuren in nahezu gleicher Menge und das würde voraussetzen, dass auch das Pseudocumol die beiden Kohlenwasserstoffe 1:2:4 und 1:2:3 in annährend gleicher Menge enthalten muss. Ich glaube, dass unser Studium der Substitutionsproducte eine solche Annahme als unzulässig erscheinen lässt. Andererseits müsste aber dann auch das zur Synthese verwandte Paraxylol grosse Mengen von Orthoxylol enthalten haben. Auch das ist höchst unwahrscheinlich, wenn man erwägt, dass die mit Salpetersäure daraus erhaltene und nur auf die gewöhnliche Weise gereinigte Toluylsäure den constanten Schmelzpunct der Paratoluylsäure besass. Eine Verunreinigung mit erheblichen Mengen der bei 120° schmelzenden Orthotoluylsäure hätte nothwendig den Schmelzpunct herabdrücken müssen.

Bei der Durchführung der Ansicht von Meyer ergeben sich noch eine Anzahl anderer gesetzmässiger Beziehungen, auf welche ich bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen will. Hier will ich nur noch bemerken, dass mir die Schlussfolgerung von Meyer, die Protocatechusäure sei 1:3:4 [1]) (Ann. 156, 296) ganz unzulässig erscheint, weil es unzweifelhaft ist, dass diese Säure beim Erhitzen in Benzcatechin und nicht in Hydrochinon übergeht. Die Versuche von Barth verlieren an Beweiskraft, seitdem Remsen gezeigt hat, dass die aus roher Sulfobenzoësäure bereitete Oxybenzoësäure eine ansehnliche Menge von Paraoxybenzoësäure enthalten kann.

Schliesslich muss ich noch auf die wiederholten Aesserungen von Meyer hinsichtlich der Eigenschaften der Isophtalsäure erwiedern, dass mir seine Beobachtungen vollkommen unerklärlich sind. Ich habe die Isophtalsäure aus Wasser niemals in Flocken, sondern immer und selbst, wenn sie noch mit Terephthalsäure verunreinigt war, in den von mir beschriebenen langen haarfeinen Nadeln erhalten, welche zuweilen die ganze Flüssigkeit, in der sie entstanden waren, durchsetzten. Es hat mir niemals die geringste Schwierigkeit gemacht, die Säure in diesen Krystallen zu erhalten und ich glaube auch jetzt noch dieses leichte Krystallisationsvermögen als die am meisten characteristische Eigenschaft der Isophtalsäure bezeichnen zu können.

Ueber ein bis jetzt nicht beschriebenes Alkaloïd aus Chinarinde. Von David Howard. — In den Mutterlaugen von der Darstellung des schwefelsauren Chinins fand der Verf. eine Base, welche sich durch die ausserordentliche Leichtlöslichkeit ihrer Salze von den anderen Chinabasen unterscheidet. Man erhält sie am leichtesten, wenn man die in der Mutterlauge enthaltenen Alkaloïde durch Lösen in Aether reinigt und nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand mit Oxalsäure in möglichst wenig Wasser löst, krystallissiren lässt und das oxalsaure Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Zur Analyse eignet sich am besten das Platindoppelsalz, welches in Wasser und kalter Salzsäure fasst unlösslich, in heisser conc. Salzsäure aber, wenngleich schwer, löslich ist. Durch Fallung erhalten bildet es ein krystallinisches Pulver, aus seiner Lösung in Salzsäure scheidet es sich in guten Krystallen ab. Es ist isomerisch mit dem Chininsalz aber wasserfrei, während das Chinin-Platinchlorid 1 Mal Krystallwasser enthält, welches bei 120° entweicht. Das *oxalsaure Salz*, obwohl es das am leich-

---

1) 1=Stellung der Carboxylgruppe.

testen krystallisirende Salz dieser Base ist, konnte nicht ganz farblos erhalten werden, weil es unter dem Einfluss von Luft, Licht und Wärme ausserordentlich leicht verändert wird. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol aber unlöslich in Aether und nach der Formel $2(C_{20}H_{24}N_2O_2)$ $C_2H_2O_4 + 9H_2O$ zusammengesetzt. Das schwefelsaure, weinsaure, citronsaure, salzsaure, phosphorsaure und essigsaure Salz sind ausserordentlich leicht lösliche halbkrystallinische Massen. Das Akaloïd selbst, durch Füllen einer Salzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten, ist ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der ätherischen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten wieder als Oel ab. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die grüne Chininreaction. Beim Erwärmen mit Salpetersäure nimmt selbst eine stark verdünnte Lösung eine tief gelbgrüne Farbe an. (Chem. Soc. J. 9,61).

Zur Bestimmung des Eisenoxydes als phosphorsaures Salz. Von H. Vorbringer. — Von verschiedenen Seiten ist schon darauf aufmerksam gemacht, dass aus essigsaurer Lösung mit phosphorsaurem Eisenoxyd auch phosphorsaurer Kalk beim Kochen niederfällt. Dieses phosphorsaure Calciumsalz hat der Verf. näher untersucht. Eine Lösung von Knochenerde in Salzsäure wurde mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag wieder in Essigsäure gelöst, durch gelindes Erwärmen das Eisen abgeschieden und dann nach dem Filtriren langsam eingedampft. Es scheiden sich perlmutterglänzende Blätter ab, die nach Abwaschen mit kaltem Wasser und Troknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung: $CaHPO_4 + 2H_2O$ zeigten. — Beim Kochen einer Lösung von Calciumphosphat in Phosphorsäure entstand ebenfalls ein krystallinirter Niederschlag von der Zusammensetzung: $3CaHPO_4 + {}^1/_2H_2O$. — Durch die essigsauren Salze von Calcium, Natrium u. s. w. werden aus concentrirten Lösungen von saurem Calciumphosphat auch Fällungen hervorgebracht die Verf. nicht näher untersuchte. Nach der Vorschrift von Frenkin nnd von E. Wolff kann man aber die Füllung von reinem Eisenphosphat erreichen, wenn man vor der Ansäurung mit Essigsäure nicht zu viel Ammoniak anwendet, und wenn man das Eisensalz durch gelindes Erwärmen in möglichst kurzer Zeit aus stark verdünnter Lösung füllt.

(Z. analyt. Chem. 1870. 457).

Ueber einige Constanten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs. Von Julius Thomsen. — In den Versuchen über die specifische Wärme wässriger Lösungen, die Verf. mitgetheilt hat (diese Zeitschr. N. F. 6, 729), diente als Wärmequelle die Verbrennung eines bestimmten Volumen Wasserstoffs. Verf. benutzte desshalb die Gelegenheit, welche der für diese Untersuchung hergestellte Apparat darbot, um gleichzeitig das specifische Gewicht des Wasserstoffs, die Zusammensetzung des Wassers und die Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu prüfen. Das Volumen des Wasserstoffbehälters wurde durch Wägung der ihn ausfüllenden Wassermenge bestimmt. Als Mittel aus 5 Wägungen fasste der Behälter 943,9 Gramm destillirtes Wasser bei der Temperatur von 18,0° C. und 761,0^{mm} auf 0° reducirtem Luftdruck; der mittlere Fehler betrug 0,08 Gramm. Auf den luftleeren Raum reducirt, ergiebt sich das Gewicht des Wassers als 945,0 Gramm. Da ferner das specifische Volumen des Wassers bei 18° bezogen auf dasjenige bei 4° 1,0013 beträgt, resultirt als Inhalt des Gefässes 946,2 Cubikcentimeter. Der Wasserstoff war in den Versuchen mit Wasserdampf bei der Temperatur des Versuches gesättigt; das Gewicht des enthaltenen Wasserdampfes lässt sich nach den Regnault'schen Tafeln berechnen. Um aber jedem Irrthum vorzubeugen, bestimmte Verf. die Wassermenge direct durch geeignete Absorptionsapparate. Das Gewicht des absorbirten Wasserdampfs aus dem zehnfachen Volumen Wasserstoff bei 16,8° und 756°^{mm} Druck betrug 0,1310 Gramm oder pro Volumen 0,0131 Gramm; das dreifache Volumen bei 18° und 758,9^{mm} Druck gab eine Wassermenge von 0,0420 Gramm oder pro Volumen 0,0140 Gramm. Aus den Regnault'schen Tafeln ergiebt

sich für den Druck und bei der Temperatur des Versuches 0,0129 Grm. und 0,0139 Grm. Versuch gab 0,0131 Grm. und 0,0140 Grm. oder fast vollständige Uebereinstimmung mit den Tafeln. Das Gewicht des in der Volumeneinheit enthaltenen Wasserstoffs wurde als Wasser nach zwei Methoden bestimmt; nämlich theils durch Oxydation mit Kupferoxyd, theils durch Verbrennung in Sauerstoff. Drei Verbrennungen mit Kupferoxyd, jeder Versuch mit 3 Volumen Wasserstoff angestellt, gaben als Mittel 0,6999 Grm. Wasser, pro Volumeneinheit berechnet für 18° C. und 760°mm Druck; der mittlere Fehler betrug 0,00023 Grm. Die Verbrennungsversuche des Wasserstoffs in Sauerstoff wurden in einem dem Verbrennungsraum des Calorimeters ganz ähnlichen Glasgefäss ausgeführt, und besonders desshalb angestellt, um zu untersuchen, ob die Verbrennung in Calorimeter ebenso vollständig sei, als die Verbrennung mit Kupferoxyd. Das Mittel aus 5 Versuchen gab 0,6997 Grm. Wasser für 760 mm und 18° C. mit einem mittleren Fehler von 0,0003 Grm.; das Resultat stimmt demnach bis auf 1/3 pro Mille mit dem eben genannten überein. Das 0,9462 Liter betragende Volumen Wasserstoff mit Wasserdampf bei der Temperatur 18° und dem Drucke 760 mm gesättigt, enthält demnach ebensoviel Wasserstoff, als in 0,6999 Grm. Wasser enthalten ist. Hieraus berechnet sich nun, dass 1 Liter trockner Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck beim Verbrennen 0,8048 Grm. Wasser giebt. Um diese Grösse mit anderen Bestimmungen vergleichen zu können, muss sie für den 45sten Breitengrad berechnet werden; die Breite von Copenhagen beträgt 55° 40 m 52 s, und die Berechnung giebt dann, dass 1 *Liter trockner Wasserstoff bei* 0° *und* 760 mm *Luftdruck im Meeresniveau unter dem* 45*sten Breitengrade* 0,8041 *Grm. Wasser beim Verbrennen liefert.* Nun wiegt nach Regnault (Pogg. Ann. 74, 209), berechnet für den 45sten Breitengrad und unter den oben angegebenen normalen Umständen 1 Liter Sauerstoff 1,4293 Grm., 2 Liter Wasserstoff 0,1791 Grm. = 1,6084 Grm. Nach des Verf. Versuchen ist 1,6082 das Gewicht des bei der Verbrennung von 2 Liter Wasserstoff sich bildenden Wassers. Die beiden Zahlen stimmen vollständig überein, und unter der Voraussetzung, dass die von Regnault gemachten Wägungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs genau sind, resultirt, *dass sich genau* 2 *Volumen Wasserstoff mit* 1 *Volumen Sauerstoff zu Wasser verbinden.* Ist aber dieses festgestellt, dann folgt die Atomzahl des Sauerstoffs aus dem Verhältnisse der Gewichte gleicher Volumen Sauerstoff und Wasserstoff; da nun 1,4293 : 0,08954 = 15,963, muss *die Atomzahl des Sauerstoffs gleich* 15,96 gesetzt werden, eben dieselbe Zahl, welche Stas als die rechte Atomzahl für den Sauerstoff annimmt. Wollte man dagegen die Zahl 16 als Atomzahl für den Sauerstoff als richtig ansehen, dann wird das specifische Gewicht des Wasserstoffs 0,06911 anstatt 0,06927, wie es Regnault bestimmt hat. *Die Wärmeentwickelung bei der Verbrennung des Wasserstoffs* lässt sich leicht aus diesen Versuchen berechnen; denn die die Verbrennung genannter Volumeneinheit Wasserstoff begleitende Wärmeentwickelung bildet die Wärmequelle bei diesen Bestimmungen der specifischen Wärme. Als Mittel aus 15 Versuchen, wo das Calorimeter mit destillirtem Wasser gefüllt wurde, betrug die Wärmeentwickelung, berechnet auf 18° C. und 760 mm Druck 2646 c mit einem mittleren Fehler von 2,c4. Da nun die Verbrennung unter diesen Umständen 0,6997 Grm. Wasser erzeugt, ergiebt sich, dass *bei der Bildung von* 1 *Grm.* (*absolutes Gewicht*) *Wasser* 3782 *Wärmeeinheiten entwickelt werden.* (Die Wärmeeinheit auf den luftleeren Raum bezogen.) Hiermit berechnet sich denn die Verbrennungswärme eines Grm. Wasserstoffs für H_2O = 18,00 gleich 34034 c, für H_2O = 17,96 gleich 33959 c; man kann demnach ohne merklichen Fehler *die Verbrennungswärme des Wasserstoffs gleich* 34000 c oder 340 ·· *setzen.* Diese Zahl weicht etwa um 1 Proc. von der gewöhnlich angenommenen, aus den Versuchen Favre's und Silbermann's entlehnten 344 ·· ab, nähert sich aber mehr der von Andrews bestimmten Zahl 338 ··. (Deut chem. G. Berlin 1870, 927.)

Einige Vorlesungsversuche. Von Julius Thomsen. — 1. *Die reciproke Verbrennung der Elemente des Wassers* lässt sich folgenderweise zeigen. Man bildet sich ein paar enge Platinröhren, 1 Centimeter lang und von 1 Millimeter Durchmesser, durch Zusammenrollen ganz dünner Platinaplatten. Diese Röhrchen werden in ein paar enge Glasröhren eingeschmolzen und bilden alsdann die Brennöffnungen für die beiden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff. Die beiden Glasröhren werden in einem doppelt durchlöcherten Kautschuckpfropfen etwa 1 bis 1½ Centimeter von einander eingesteckt. Man verbindet das eine Rohr mit dem Sauerstoff-, das andere mit dem Wasserstoffbehälter. Nachdem die Hähne der Gasbehälter zweckmässig geöffnet sind, zündet man den Wasserstoff an. Man steckt alsdann den Kautschuckpfropfen mit den beiden Brennöffnungen in ein etwa 10—15 Centimeter langes, am oberen Ende stark verjüngtes, aber doch offenes Glasrohr. Der Wasserstoff brennt nun im Sauerstoff, und die kleine Platinröhre verhindert das Zusammenschmelzen der Brennöffnung in der starken Hitze der Flamme. Wird nun der Hahn des Sauerstoffbehälters langsam zurückgedreht, und dadurch die Menge des ausströmenden Sauerstoffs verringert, dann tritt bald der Punkt ein, wo die Sauerstoffmenge unzureichend zur Verbrennung des Wasserstoffs wird; die Flamme des Wasserstoffs dehnt sich stark aus, verschwindet anscheinend einige Augenblicke, dann aber tritt die Flamme an der Sauerstoffröhre hervor, und nun brennt der Sauerstoff fortwährend im Wasserstoff. Oeffnet man den Sauerstoffhahn allmälig, dann zieht die Flamme sich nach dem Wasserstoffrohr hinüber, und es brennt dann wieder der Wasserstoff im Sauerstoff.

2. *Die Verbrennung des Sauerstoffs mit russender Flamme.* Die dichten Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Terpentinöl brennen mit stark russender Flamme; umgekehrt brennt auch der Sauerstoff im Dampfe dieser Körper mit einer ganz ähnlichen Flamme. Der Versuch lässt sich folgendermassen anstellen. In einem etwas langhalsigen Kolben erwärmt man etwas Benzol zum Sieden; der Kolben ist mittelst eines doppelt durchlöcherten Korks geschlossen, welcher zwei kurze Glasröhren fasst, von welchen die eine etwa 1 Centimeter innere Oeffnung hat, die andere aber enger und etwas zur Seite gebogen ist. Wenn die Dämpfe die Mündung der weiteren Röhre erreichen, zündet man sie an und führt dann ein mit dem Sauerstoffbehälter verbundenes, von Sauerstoff schwach durchströmtes Rohr durch die Flamme der weiteren Röhre in den Kolben hinunter. Die Mündung der Sauerstoffröhre ist nach oben gebogen und mit einer eingeschmolzenen Platinröhre versehen. Ein Kork an der Sauerstoffröhre schliesst das weitere Rohr des Kolbens, die Benzolflamme erlischt, und die Dämpfe gehen durch das Seitenrohr fort, während der Sauerstoff mit stark russender Flamme im Benzoldampf fortbrennt.

3. *Oxydation und Reduction und die diese Processe begleitende Gewichtsveränderung* lässt sich folgendermassen sehr schön zeigen. Kupferoxyd wird mit etwas Gummiwasser zu einem steifen Teig zusammengerieben, als kleine etwas flachgedrückte Cylinder von etwa 1 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Länge geformt, alsdann getrocknet, geglüht und durch Wasserstoff bei niedriger Temperatur reducirt. Das reducirte Kupfer hat die Form der Cylinder, ist sehr porös, aber zugleich hinlänglich fest, um nicht in Pulver zu zerfallen. Man umwickelt einen solchen Cylinder mit einigen Umgängen Platindrath, dessen Ende in einer Glasröhre festgeschmolzen wird; auf diese Art lässt sich der Kupfercylinder sehr leicht handhaben. Es werden nun zwei kleine tubulirte Glasglocken, die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff, am besten durch ein im Tubus angebrachtes mit dem Glasbehälter mittelst eines Kautschuck verbundenes Glasrohr, gefüllt. Beide Glasglocken sind offen, die Wasserstoffglocke hat die Mündung nach unten, die Sauerstoffglocke dagegen die Mündung nach oben. Man lässt alsdann die Gase durch die Glocken streichen, erwärmt den Kupfercylinder etwas, ohne ihn glühend zu machen, und führt ihn dann in die Sauerstoffglocke; er wird dann plötzlich glühend und fährt

fort zu glühen, bis die Oxydation beendet ist. Alsdann kühlt er sich ab, und das Licht erlischt. Man nimmt ihn aus der Sauerstoffglocke heraus, und führt ihn in die Wasserstoffglocke hinein; es beginnt nun wiederum ein heftiges Glühen, das gebildete Wasser verdichtet sich in reichlicher Menge an den Wänden der Glocke, indem der Cylinder zu Kupfer reducirt wird. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 930.)

Ueber die Einwirkung von Phosphorbromchlorid auf Schwefligsäure-Anhydrid. Von Dr. A. Michaelis. — Da Phosphorchlorür und Brom sich nicht mischen, so wurde Schwefligsäure-Gas so eingeleitet, dass dasselbe durch die untere Bromschicht ging. Unter starkem Erwärmen der Flüssigkeit wurde dieselbe allmälig gleichförmig und nahm durchgehends eine braunrothe Farbe an. 40 Grm. Br und 34,4 Grm. PCl_3 nahmen dabei 7,5 Grm. SO_2 auf, d. h. ungefähr die Hälfte der Menge, welche hätte aufgenommen werden müssen, wäre die Einwirkung nach der Gleichung $PCl_3Br_2 + SO_2 = PCl_3O + SOBr_2$ vor sich gegangen, diese Gleichung verlangt nämlich 16 Grm. Beim Destilliren der erhaltenen Flüssigkeit gingen die ersten Antheile, die sehr dunkel gefärbt waren, bei 100° über, dann stieg der Siedepunkt bis 115° und blieb hier eine Weile constant. Schliesslich stieg derselbe sehr hoch (bis 200°) und es blieb in der Retorte eine schwarze schwere Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen sich stark aufblähte. Die von 100—115° übergegangene Flüssigkeit zerfiel beim wiederholten Destilliren in freies Brom und noch nicht ganz farbloses, bei 107—110° siedendes Phosphoroxychlorid. Der bei 115° übergegangene Theil zerfiel in freies Brom, Phosphoroxychlorid und in den schwarzen beim Destilliren zurückbleibenden Körper. Das Phosphoroxychlorid konnte durch Destillation über etwas Zink völlig farblos erhalten werden, und wurde dann durch bekannte Reactionen als solches nachgewiesen. Die beim Destilliren zurückgebliebene schwarze, schwere Flüssigkeit hatte ganz den Geruch des Chlorschwefels und wie dieser die Eigenschaft nicht am Glase zu haften. Dies machte es wahrscheinlich, dass diese Flüssigkeit Bromschwefel und zwar BrS war, der sich durch Zersetzung von SBr_4 unter Freiwerden des Broms gebildet haben konnte. Da jedoch der betreffende Körper noch unrein war, so musste er zu destilliren versucht werden. Nach Rose (Ann. Chem. Pharm. 8, 149) soll sich der Bromschwefel aber dabei zersetzen, weshalb Verf. diese Operation im raschen Kohlensäurestrom ausführte. Bei 210°—220° ging der Körper über und bildete nun eine klare rothbraune Flüssigkeit, deren Geruch der des Chlorschwefels war und welche am Glase fast ebenso wenig wie Quecksilber haftete. Eine Schwefelbestimmung, die so ausgeführt wurde, dass eine gewogene Menge durch Kalilauge zersetzt, der ausgeschiedene Schwefel als solcher und, nachdem die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt, die darin enthaltene Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt wurde, ergab die Formel SBr. Darnach ist der Körper also wirklich dieses Schwefelbromür und die Einwirkung von PCl_3 und Br_2 auf SO_2 in Uebereinstimmung mit der absorbirten Menge Schwefligsäure-Anhydrids nach der Gleichung $2PCl_3Br_2 + SO_2 = 2PCl_3O + SBr_4$ verlaufen. Die Wirkung erfolgt wahrscheinlich in drei Phasen, indem zuerst Thionylbromür gebildet wird, welches sodann gleich in Schwefligsäure und Vierfach-Bromschwefel, und letzterer seinerseits wieder in Schwefelbromür und Brom zerfällt: $PCl_3Br_2 + SO_2 = PCl_3O + SOBr_2$, $2SOBr_2 = SO_2 + SBr_4$, $SBr_4 = SBr + 3Br$. (Jenaische Zeitschrift 6, 297 (1871).)

Eine gute Methode zur Darstellung des dreibasischen Ameisensäureäthers. Von Dr. E. Stapff. — Verf. hat zur Darstellung dieses Aethers nicht alkoholhaltiges Natriumalkoholat (C_2H_5NaO, $2C_2H_6O$), wie es bei der Wechselwirkung von Natrium und Alkohol zunächst entsteht, angewandt, sondern alkoholfreies Natriumalkoholat (C_2H_5NaO) und so eine

Ausbeute von zwischen 146° und 148° siedendem Product erhalten, dessen Menge 43 Proc. der angewandten Chloroformmenge betrug.

Das in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffgasstrom dargestellte und durch Erhitzen im Oelbad bis 180° von Alkohol befreite, ganz weisse Natriumalkoholat wurde, nachdem die Retorte mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, mit wasserfreiem Aether übergossen, so dass die Masse damit einige Linien hoch überdeckt war und darauf durch einen in den Tubulus gesetzten Scheidetrichter das Chloroform langsam zufliessen gelassen. Nachdem dies geschehen, wurde die Retorte im Wasserbade gelinde erwärmt und in kurzen Pausen geschüttelt, bis allmälig das feste Natriumalkoholat zergangen und an seiner Stelle nur fein vertheiltes Kochsalz zu bemerken war. Es wurde noch eine Weile der Aether im Wasserbade im Sieden erhalten, nach dem völligen Erkalten kaltes Wasser zugefügt, die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Der Grund, weshalb die Ausbeute auf diese Weise eine bedeutend grössere war, als sonst, liegt offenbar in der Ausschliessung allen Alkohols, welcher auf das Natriumalkoholat lösend wirkt. Da eine solche Lösung sich mit dem dreibasischen Ameisensäureäther, wie Basset (Ann. Ch. Pharm. 132, 55) gezeigt hat, in Kohlenoxyd, Natriumformiat, Alkohol und Aether umsetzt, so muss natürlich bei Vorhandensein von um so mehr Alkohol die Ausbeute an dreibasischem Ameisensäureäther um so mehr verringert werden. (Jenaische Zeitschrift 6, 325 (1871).)

Ueber das Mononitro-αNaphtol. Von L. Darmstaedter und R. Nathan. — Vor längerer Zeit hat Dusart (Comptes rendus 52, 1183. Jahresber. 1861, 644) aus dem Nitronaphtalin durch anhaltende Einwirkung von Kali und Kalk bei Gegenwart von Wasser und unter fortwährendem Zutritt von atmosphärischer Luft einen Körper erhalten, den er Nitroxynaphtalinsäure benannt hat. Diese Verbindung stellt einen hellgelben, sehr lockeren Körper dar, der durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem er sich leicht löst und aus welchem er beim Erkalten fast vollständig ausgeschieden wird, gereinigt werden kann. Die gelben Lösungen dieses Körpers sowie seiner Salze haben sämmtlich ein bedeutendes Färbevermögen; die Farbe haftet unmittelbar auf der Faser. Aus Aceton und Essigsäure, besonders gut aus Ersterem, krystallisirt er in deutlich, vorwiegend prismatisch, ausgebildeten Krystallen.

Er schmilzt nach vorheriger Bräunung, wie Verf. fanden, bei 151° bis 152° (Dusart: 100°). Im Uebrigen können Verf. Dusart's Angaben vollständig bestätigen und machten gleichfalls die Erfahrung, dass bei der Darstellung des Körpers weder das Kali durch Natron ersetzt werden kann, noch der Kalk durch ein chemisch unwirksames Mittel wie z. B. Sand. Aber auch bei genauem Einhalten der erforderlichen Bedingungen ist die Ausbeute eine überaus geringe, so dass es nur mit grösster Mühe gelingt, sich eine zur Untersuchung hinreichende Menge der Verbindung zu verschaffen. Die Verf. zeigen nun, dass diese Verbindung *identisch* mit *Nitronaphtol* ist, da sie in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salpetersäure nitrirt in *αBinitronaphtol* übergeht.

Die Verf. bemerken ferner, dass *salpetrig*saures Kali und Naphtol in Schwefelsäure gelöst Binitronaphtol geben. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 943.)

Erste Synthese eines Pflanzenalkaloids. Synthese des Coniins. Von Hugo Schiff. — Lässt man weingeistiges Ammoniak bei mittlerer oder bei 100° nicht übersteigender Temperatur auf Butyraldehyd einwirken, so entstehen dabei zwei Basen von nachfolgender Zusammensetzung: Tetrabutyraldin $= C_{16}H_{29}NO = 4C_4H_8O + OH_3 - 3H_2O$ und Dibutyraldin $= C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O$. Die Tetrabase bildet das Hauptproduct der Reaction. Beide Basen lassen sich in ihren verschieden löslichen

Chloroplatinaten leicht trennen. Unterwirft man die freien Basen oder ihre Chloroplatinate der trockenen Destillation, so erfolgt Elimination von Wasser und es bilden sich ölige basische Körper, bei denen sogleich der intensiv betäubende Geruch auffällt. Bei der Destillation des Dibutyraldins erhält man indifferente ölige Körper, zum Theil basische Producte von höherer Condensation und endlich eine stark alkalische Base, welche alle Eigenschaften des *Coniins* besitzt. Sie entsteht nach der Gleichung: Dibutyraldin $= C_8H_{17}NO = H_2O + C_8H_{15}N =$ Coniin. Das Chloroplatinat wurde analysirt; die freie Base hat Verf. bis jetzt nur in geringer Menge und nicht in der zur Analyse geeigneten Reinheit erhalten. Die Base zeigt, soweit man sich bis jetzt überzeugen konnte, die Reactionen und die physikalischen Eigenschaften des Coniins. Sie wirkt als starkes Gift und nach einigen Versuchen, die Verf. mit seinem Bruder zusammen anstellte, zeigt sie ganz die für Coniin charakteristischen Vergiftungsphänomene. Es wäre daher das *Coniin:* $CH_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CH{=}NH$.

(Deut. chem. G. Berlin 1870, 946.)

Zur Chlorbereitung aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Von Julius Thomsen. — Nach H. Deacon (diese Zeitschr. N. F. 7, 63) ist die dort angeführte Zersetzung eine bedeutende Wärmequelle. Nach dem Verf. ist die Reaction freilich eine Wärmequelle; aber mit Rücksicht auf die Grösse täuscht sich der Verfasser. Er verweist mit Rücksicht auf diese Frage auf das, was er im Jahre 1854 in Pogg. Ann. 92, 40 mitgetheilt hat: „Ganz anders verhält es sich, wenn zugleich Sauerstoff zugegen ist; unter diesen Umständen wird selbst Platin in Chlorplatin verändert, denn dann zersetzt der Sauerstoff den Chlorwasserstoff in Wasser und Chlor. Auch dieses stimmt mit der Theorie überein; denn es ist*) $(H_2O) = 58016^c$, $2(HCl) = 47792$, also $(H_2O) > 2(HCl)$. *Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch den Sauerstoff* (atmosphärische Luft) in Chlor und Wasser geschieht bekanntlich schon bei ziemlich niedriger Temperatur. Während einerseits der Sauerstoff den *trocknen* Chlorwasserstoff zersetzt, wird anderseits *das Wasser vom Chlor unter Sauerstoffentwickelung zersetzt,* wenn überschüssiges Wasser vorhanden ist; denn es ist $(H_2OAq) = 69483^c$, $2(HClAq) = 78464$, also $2(HClAq) > (H_2OAq)$, welches ebenfalls mit der Erfahrung übereinstimmt, und es zeigt auch der Versuch, dass die erstere Zerlegung, die des Chlorwasserstoffs durch Sauerstoff, nicht möglich ist, wenn das Gemenge eine gewisse Menge Wasserdämpfe enthält, wie es z. B. der Fall ist, wenn man atmosphärische Luft durch concentrirte Salzsäure leitet; denn hier sind die Verhältnisse nicht mehr die ursprünglichen; die Affinität zwischen dem Wasser und dem Chlorwasserstoff verhindert die Zersetzung, ganz übereinstimmend mit dem, was aus den Zahlen hervorgeht." Aus dem Inhalte dieses Citats geht demnach hervor, dass die Grösse der bei der Reaction des Sauerstoffs auf gasförmige Chlorwasserstoffsäure freiwerdenden Wärme 10224 *Wärmeeinheiten für jedes Atom Sauerstoff* beträgt, oder *nur halb so viel Wärme* als von Deacon berechnet wird; denn seine Zahl 10679 gilt für 1 Aequivalent Sauerstoff. Die Ursache ist diejenige, dass D. die bei der Bildung des Wassers sich entwickelnde Wärme in Rechnung gebracht hat, anstatt diejenige, welche die Bildung des Wasserdampfes begleitet. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 955.)

Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels. Von C. W. Blomstrand. — Verf. behandelte Toluylsulfurylchlorid mit Natriumsulf-

---

*) In der Verf. citirten Abhandlung sind die Zahlen für $O = 1$ angegeben; hier sind sie für $H = 1$ berechnet und die Aequivalentformeln durch Molecularformeln ersetzt.

amylat. Eine Sulfurylverbindung war hier gegeben; die Reaction konnte ganz normal verlaufen nach der Formel: $Na\overset{II}{S}C_5H_{11} + Cl\overset{VI}{S}O_2C_7H_7 = NaCl + C_5H_{11}\overset{II}{S}\overset{VI}{S}O_2C_7H_7$. Es wäre also der Amyläther der *Toluylsulfothionsäure* oder wahrscheinlich der *Toluylunterschwefligen Säure*. Die Reaction ging leicht von Statten. Eine ölige Flüssigkeit wurde erhalten, aus der durch Zersetzung mit Baryt das entsprechende Bariumsalz zu erhalten gehofft wurde. Die Verbindung war aber gar zu beständig. Verf. versuchte dann die Metallsalze darzustellen und behandelte das Sulfonchlorid mit Sulfhydraten der Alkalimetalle: $2KSH + ClSO_2R = KCl + H_2S + KSSO_2R$. Die Zersetzung geht auch hier ganz glatt. Gewöhnlich ist das Schwefelsalz leichter löslich als das Chlorkalium und wird dann eingedampft, mit Alkohol ausgezogen. Das Toluylsalz ist aber schwerer löslich und lässt sich deshalb leicht durch einige Male wiederholte Umkrystallisirung aus Wasser ganz rein erhalten. Das Kalisalz $KSSO_2C_7H_7 + aq$. ist ausgezeichnet krystallisationsfähig. (Das entsprechende βSalz ist äusserst leicht löslich). Verf. hat Krystalle erhalten (schief rhombische) von bis nahezu 1 Zoll Breite bei einer Dicke von 2 Linien. An der Luft verlieren sie ihren Glanz nicht. Das Natriumsalz krystallisirt in dünnen Tafeln, ganz dem toluolschwefligsauren Natron von Otto ähnelnd. Jenes Salz von Otto enthält aber, nach der Formel $NaOSOC_7H_7 + 5aq$, 12%S und 33,5%H_2O, das Salz des Verf. bei nahezu gleichem Na-Gehalt nach der Formel $NaSSO_2C_7H_7 + 2aq$ 26%S und 14,6%H_2O. Das Silbersalz $AgSSO_2C_7H_7 + aq$ bildet kleine, durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichnete, weisse Nadeln u. s. f. Diejenigen Salze sind die bei weitem beständigsten, worin Metalle eingehen, die sich besonders durch starke Verwandtschaft zum Schwefel auszeichnen. Die Erdsalze werden leicht zersetzt. Die *Silbersalze* verändern sich kaum im Lichte und widerstehen im merkwürdigen Grade der Einwirkung verschiedener Agentien, verdünnter Alkalien und Säuren u. s. w.; das Toluylsalz z. B. kann sogar (bei einem Silbergehalt von 34,5%) mit ziemlich starker Salpetersäure gekocht werden, ohne dass die filtrirte Lösung mit Salzsäure merkbar opalisirt. Ferner ist es (wenigstens beim Toluyl und Xylyl) so unlöslich in Ammoniak, dass es auch in sehr verdünnter, stark ammoniakalischer Lösung des Alkalisalzes durch ammoniakalische Silberlösung gefällt wird, was darauf hindeutet, dass das Ammoniak die Bildung des Metalles an das amphogene Element nicht wie sonst gewöhnlich aufhebt. Es entsteht nicht: $AgNH_3NH_3SSO_2R$. Die Alkalisalze der Säure geben in alkoholischer Lösung mit Jod versetzt wahrscheinlich: $3NaSSO_2R + 2J_2 + H_2O = 3NaJ + HJ + HOSO_2R + S_3(SO_2R)_2$, da eine Toluylverbindung in Zwillingskrystallen aus dem Auszug der Umsetzungsmasse mit Aether gefällt wurde. Wie die unterschwefligsauren Alkalisalze auf *Kupferoxydsalze* reducirend wirken, unter Bildung von Doppelsalzen des Kupferoxyduls, so geschieht es auch bei den in Rede stehenden Säuren, welche sich eben durch diese Reaction ganz besonders auszeichnen. Die blaue Farbe verschwindet sogleich und mehr oder weniger schnell setzt sich ein *rein weisses*, alkalihaltiges Cuprosumsalz ab, z. B. das Toluylsalz in feinen Nadeln, das Amylsalz in fettglänzenden, grösseren Schuppen u. s. w. Auch diese Salze sind sehr haltbar; an der Luft zeigt sich keine Neigung zur Oxydation, die weisse Farbe geht nicht in's Blaue über. Verf. hatte viel Mühe, bei der Analyse des Toluylcuprosumsalzes zu einer annehmbaren Formel zu gelangen, bis er beim Versuche, die auch rücksichtlich der einfachen Säure ziemlich schwerverständliche Reductionerscheinung zu erklären, nicht umhin konnte in dem scheinbar ganz homogenen Körper nach der Anwesenheit eines Sulfanhydrides (das sich auch leicht mit Chloroform ausziehen lässt) zu suchen. — Wie beim Mischen von Kupfervitriol und unterschwefligsaurem Natron neben Kupferoxydulsalz der Säure auch Tetrathionsäure entstehen muss, so bildet sich bei Anwendung von $NaSSO_2R$ neben Cuprosumsalz auch das Sulfanhydrid $S_4O_4R_2$ oder $S_5O_4R_2$.

Auch Quecksilberchlorid giebt schwerlösliche, in Alkohol (wie z. B.

das Amylsalz) leichter lösliche weisse Fällungen. Die Cadmiumsalze sind weniger schwerlöslich und krystallisiren im Allgemeinen gut, z. B. das Phenylsalz in langen seideglänzenden, feinen Nadeln.

Verf. bemerkt ferner, dass auch schwefligsaures Alkali zur Reduction des Chlorides angewandt werden kann. Z. B. Toluylsulfonchlorid, durch Erwärmen mit Natriumsulfit in Lösung gebracht, giebt mit Salzsäure versetzt ein Krystallmagma von toluylschwefliger Säure. Die amylschweflige Säure hat Verf. in derselben Weise (so wie durch Zersetzung des Amylhyposulfites) dargestellt. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 957.)

Chemische Untersuchung der Beeren der Berberis vulgaris, und das Vorkommen von Essigsäure (nach Hermbstädt) (Journ. pr. Chem. 17, 225) **in denselben.** Von E. Lenssen. — Die Früchte der Berberis vulgaris wurden am 8. September v. J. abgepflückt und nach der Methode von Fresenius (Ann. Chem. Pharm. 101, 219) untersucht. — Die Beeren waren beinah vollreif, hochroth. — 50 Grm. abgewogen, zerdrückt, gepresst und auf das Colatorium gebracht, gewaschen, wieder zerdrückt und mit Wasser behandelt, bis Lackmuspapier nur noch kaum bemerklich reagirte, gaben 1000 Cc. Filtrat, die löslichen Bestandtheile enthaltend.

Die Analyse ergiebt für die Früchte der Berberitze folgende Zusammensetzung: Fruchtzucker 3.57 + freie Säure 6.62 + Pflanzeneiweiss 0.51 + lösliche Pektinkörper 1.37 + Asche 0.96 = Gesammt-Antheil des Löslichen 13.035, Kerne 8.04 + Schale und Cellulose 2.56 + Pektose 1.69 + Asche des Gesammt-Unlöslichen (0.357) = Antheil des Unlöslichen 12.290 + Wasser 74.675 = 100.000.

Bei der Untersuchung des Saftes der Beeren konnten Weinsteinsäure und Citronensäure nicht nachgewiesen werden, und wurde deshalb in der Analyse die Säure als Aepfelsäurehydrat ausgedrückt. Eine Angabe Hermbstädts, wonach der Saft der Beeren der Berberitze freie Essigsäure enthalten soll, fand sich in keinem einzigen Versuche bestätigt. Eine andere flüchtige, aromatische Säure liess sich dagegen erkennen, und erinnerte die deutlich saure Reaction des zuerst übergehenden Destillationsproducts und die mit ammoniakalischer Silberlösung eintretende flockige Fällung und rasche Bräunung dieses Niederschlags am Licht an das bei der Destillation der Vogelbeeren sich bildende flüchtige Vogelbeeröl (A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 110, 128). Die Berberitzen sind geeigneter als die Vogelbeeren zur Darstellung der Aepfelsäure. Beeren dieser letzteren, welche am 10. October v. J. gepflückt waren, enthielten nach einer vorgenommenen Bestimmung 1.58% Aepfelsäurehydrat. Hiermit stimmt die Angabe Winklers (Jahrb. pract. Pharm. 1, 13) überein, wonach 22.7 Th. Vogelbeeren 1 Th. äpfelsaures Bleioxyd lieferten, also 1.50% Aepfelsäurehydrat enthielten. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 966.)

Einige weitere Mittheilungen über Spaltungsproducte der Eiweisskörper. Von W. Knop. — Zur Umwandlung eines Eiweisskörpers befeuchtet man 200 Grm. des Pulvers desselben mit Chloroform und übergiesst es darauf sogleich mit 300 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat, mischt gut, und lässt 12—24 Stunden stehen. Die Eiweisssubstanz ist nun zu einer Gallerte aufgequollen, die sich in 300 Cub. Cent. Wasser, Holzgeist, Weingeist oder Fuselöl in kurzer Zeit löst, wenn man das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Ob die mit Wasser und den einzelnen Alkoholen erhaltenen Lösungen dasselbe Umwandlungsproduct enthalten, hat Verf. noch nicht untersucht, bisher hat er meistens Weingeist zur Verdünnung der schwefelsauren Masse angewandt. Nach vollständiger Lösung der Gallerte in der Schwefelweinsäure verdünnt man mit 400 Cub. Cent. Wasser, und erhält die Mischung in offener Schale mehrere Tage auf einer Temperatur zwischen 90 und 95°, indem man das verdunstete Quantum Aether, Weingeist und Wasser durch ferneren Zusatz von Wasser wieder ersetzt. Auf solche Weise scheint die überschüssige Schwefelweinsäure

vollständig zerlegt und beseitigt zu werden. Darauf verdünnt man den Rückstand mit vielem Wasser, sättigt mit Kalkhydrat, erhitzt mit Thierkohle, und fällt mit (50 Grm.) Barythydrat alle Schwefelsäure, die noch an Kalk gebunden ist, aus. Das Filtrat enthält als erstes Spaltungsproduct *Ammoniak*. Es wird darauf noch mit Aetzammoniak und so viel kohlensaurem Ammoniak versetzt, dass der Kalk und Baryt so vollständig als möglich ausgeschieden werden. Darauf dunstet man ein und lässt den Syrup mehrere Tage lang stehen. Man erhält nun als zweites Spaltungsproduct *Leucin*. Man verdünnt den Syrup mit sehr wenig Wasser, filtrit das Leucin ab, versetzt das Filtrat mit absolutem Alkohol, bis bei fernerem Zusatz amorphe Flocken zu erscheinen beginnen, lässt längere Zeit stehen und filtrirt wiederum, und wiederholt dieses Verfahren, bis man beim Concentriren bis zum Syrup kein Leucin mehr erhält. Dieser letztere enthält nun im Wesentlichen das *dritte Spaltungsproduct* der Eiweisssubstanz in Verbindung mit Natron (vom Kochsalzgehalt des Eiweisses herrührend) und Ammoniak. Dieser dritte Körper beträgt der Gewichtsmenge nach am meisten unter allen den Körpern, welche bei dieser Behandlung erzeugt werden. Das Ammoniak kann man leicht, je für den Zweck, durch Natron, Kalk, Baryt u. s. w. ersetzen. Alle diese Verbindungen enthalten einen geschwefelten organischen Körper, alle riechen beim Eindunsten ihrer Lösungen schweflig-zwiebelartig und beim Verbrennen auf dem Platinblech wie angeröstetes Horn. Chlor und Brom geben damit in Wasser unlösliche Körper. Am reinsten erhält man eine Verbindung dieser Reihe, wenn man die Kalkverbindung in Salzsäure und Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und nun nach und nach viel chlorsaures Kali hineinträgt. Verf. bemerkt indessen, dass dabei stets eine grosse Menge der ursprünglichen Verbindung tiefer und keineswegs in netter Art und Weise zersetzt wird, sowie, dass die Resultate auch nicht besser ausfallen, wenn man die ursprüngliche Substanz mit freiem Chlor, oder Brom, oder Chlorphosphor, Chlorantimon, oder Chlorbenzoyl und Chloracetyl behandelt.

Dagegen hat Verf. kürzlich gefunden, dass Chlorschwefel eine merkwürdige Reaction auf jene Substanz ausübt. Der concentrirte Syrup sowohl, wie der mit Wasser verdünnte, zersetzt sofort den Chlorschwefel, und man erhält dabei als Hauptproduct eine blass schwefelgelbe Substanz, ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol, die, mit Schwefelsäure übergossen, sofort Salzsäure entwickelt, und beim Erhitzen mit etwas conc. Schwefelsäure stark verkohlt und reichlich Schwefel ausscheidet. Die Reaction des Chlorschwefels auf die geschwefelte Eiweisssubstanz ist heftig, es entweichen stürmisch Gase, aber es tritt dabei keinerlei Verkohlung ein. Die geschwefelte Substanz glaubt Verf. rein erhalten zu können, die durch Chlorschwefel daraus abgeleitete lässt sich durch Schwefelkohlenstoff von etwas freiem Schwefel und durch Wasser und Alkohol von anderen Nebenproducten reinigen. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 969.)

Bemerkungen zu der Abhandlung von Beilstein und Kuhlberg: „Ueber nitrirtes Ortho-Toluidin“ (diese Zeitschr. N. F. 7, 99). Von Victor Meyer. — Die genaue Kenntniss der drei isomeren Toluidine verdankt man bekanntlich den umfassenden Untersuchungen der Herren Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 156, 66). Im weiteren Verlaufe ihrer Untersuchungen haben diese Forscher die Mononitro-Derivate der drei Toluidine, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\NO_2\end{cases}$, dargestellt, deren Constitution sie dadurch ermittelten, dass sie die NH_2 Gruppe derselben nach der Methode von Griess durch Wasserstoff ersetzten und die entstehenden Nitrotoluole mit den bekannten Nitrotoluolen verglichen. Es ergab sich hierbei das interessante Resultat, dass das 1,4 — (Para) Toluidin und das 1,2 — (Meta) Toluidin beide dasselbe, und zwar 1,3 — (Ortho) Nitrotoluol lieferten, während das 1,3 — (Ortho) Toluidin hierbei 1,2 — (Meta) Nitrotoluol liefert.

Bezüglich der Theorie dieser Erscheinungen vergleichen die Verfasser die nitrirten Toluidine mit den nitrirten Chlor- und Brombenzoësäuren und machen darauf aufmerksam, dass, wie das 1,2 — und 1,4 Toluidin, so nach Hübner's Versuchen auch die 1,2 — und 1,4 Chlorbenzoësäure Nitroderiate liefern, in welchen die Nitrogruppen gegen die COOH — resp. CH_3 Gruppe die 1,3 — (Ortho) Stellung einnehmen; da nun ferner die 1,3 Brombenzoësäure nach Hübner's Untersuchungen 2 isomere Nitroderivate liefert, so halten es die Verfasser für wahrscheinlich, dass auch beim Nitriren des 1,3 Toluidins 2 isomere Nitrotoluidine entstehn. Eine experimentelle Bestätigung dieser Vermuthung konnte indessen von den Verfassern aus Mangel an Material nicht gegeben werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass für die analoge Constitution der Nitroderivate halogenisirter Benzoësäuren einerseits und der Nitrotoluidine andererseits ein causaler Zusammenhang bestände, und dass also das stark negative Cl oder Br auf die Stellung der eintretenden Nitrogruppe *denselben* Einfluss ausübe, wie die entschieden positive Amido-, resp. Acetamidogruppe, scheint mir äusserst gering. Vielmehr erklären sich die interessanten Resultate der Herren Beilstein und Kuhlberg in der einfachsten Weise aus der von mir aufgefundenen Regelmässigkeit bei der Substitution der aromatischen Amine (Ann. Chem. Pharm. 156, 286), welche die Herren Beilstein und Kuhlberg völlig ignoriren, obgleich ihre Resultate mit derselben so vollkommen in Einklang stehn, dass dieselben — bis zu einem gewissen Grade — aus jener Regel vorausgesehen werden konnten.

In meiner Abhandlung über die Constitution der zweifach substituirten Benzole (l. c.) habe ich (unter dem Abschnitte: Substitution der aromatischen Amide) nachgewiesen, dass bei der Substitution des Anilins und des festen[1]) Toluidins durch Cl, Br, J und NO_2 die neu eintretenden Gruppen stets *die der Amido- resp. Acetamidogruppe benachbarte Stelle* einnehmen, und ich folgerte hieraus, dass wahrscheinlich überhaupt immer bei der Substituiton aromatischer Amine durch Cl, Br, J und NO_2, diese *negativen* Gruppen die dem *positiven* NH_2 benachbarte Stellung einnehmen. Mit dieser Regel in völliger Uebereinstimmung befinden sich die neuen Beobachtungen der Herren Beilstein und Kuhlberg über nitrirtes 1,2 und 1,3 — Toluidin. Das nitrirte 1,2 (Meta) Toluidin lieferte, bei Eliminirung der NH_2 Gruppe, 1,3 Nitrotoluol, das nitrirte 1,3 Toluidin dagegen 1,2 Nitrotoluol. Construirt man hiernach die Stellungen der nitrirten Toluidine unter Berücksichtigung der obigen Regel, so kommt man für das nitrirte 1,2 Toluidin zu der Stellung 1,2,3 und für das nitrirte 1,3 Toluidin zu der Stellung 1,3,2, während ich für das nitrirte 1,4 Toluidin von Beilstein und Kuhlberg schon früher (Ann. 156, 288) die Stellung 1,4,3 nachgewiesen habe. Die Constitution der nitrirten Toluidine stellt sich demnach durch folgende Symbole dar:

CH_3, NH_2, NO_2	CH_3, NO_2, NH_2	CH_3, NO_2, NH_2
Nitrirtes 1,2 Toluidin.	Nitrirtes 1,3 Toluidin.	Nitrirtes 1,4 Toluidin.

welche der Natur des aus einem jeden derselben entstehenden Nitrotoluols Rechnung tragen.

Sollte nun das nitrirte 1,3 Toluidin, trotz des constanten Schmelzpunctes, den es selbst und sein Acetylderivat zeigen, sich als ein Gemisch von 2 Isomeren erweisen, wie die Herren Beilstein und Kuhlberg, der Analogie mit Hübner's Bromnitrobenzoësäuren halber, anzunehmen geneigt sind, ohne indessen thatsächliche Gründe für diese Vermuthung anzuführen, so dürfte doch die Isomerie der beiden, hierbei eventuell entstehenden nitrirten 1,3 Toluidine von der der Bromnitrobenzoësäuren Hübner's wesent-

1) Die flüssigen Toluidine waren damals in dieser Richtung noch nichtuntersucht.

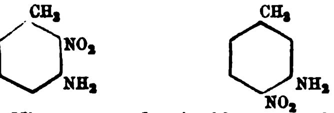
lich verschieden sein. Hübner's isomere Bromnitrobenzoësäuren leiten sich beide sowohl von derselben Brombenzoësäure (1,3), als auch von derselben (unbekannten) Nitrobenzoësäure (1,2) ab, und ihre Constitution entspricht demnach, wie früher (Ann. 156, 295) ausgeführt wurde, den Formeln:



Eine solche Isomerie, wie sie die Herren Beilstein und Kuhlberg auch für das nitrirte 1,3 Toluidin anzunehmen geneigt sind, und welche bei diesem durch folgende Formel auszudrücken wäre:



ist indessen nach obiger Regel hier äusserst unwahrscheinlich, da dann in dem zweiten der Nitrotoluidine die Nitrogruppe die dem NH_2 entfernteste Stelle aufgesucht hätte, was allen Erfahrungen widerspricht. Vielmehr wäre es, wenn wirklich beim Nitriren des 1,3 Toluidins gleichzeitig 2 isomere Nitrotoluidine entständen, viel wahrscheinlicher, dass die Constitutionen derselben die folgenden wären:



in welchen beiden die Nitrogruppe der Amidogruppe benachbart liegt. Eine solche Isomerie findet indessen in Wirklichkeit nicht statt, da sonst das aus diesen Nitrotoluidinen erhaltene Nitrotoluol nicht *reines* 1,2 Nitrotoluol[1]), sondern ein Gemisch von 1,2 – und 1,4 Nitrotoluol sein müsste.

Hiernach halte ich die der obigen Regel widersprechende Vermuthung der Herren Beilstein und Kuhlberg, dass beim Nitriren des 1,3 Toluidins zwei isomere Nitrotoluidine entstehen, welche beide 1,2 Nitrotoluol liefern, für äusserst unwahrscheinlich. In ihren Versuchen ist Nichts enthalten, was ihre Annahme stützt, und der einzige für dieselbe geltend gemachte Grund, eine etwaige Analogie zwischen dem Verhalten von Brombenzoësäure und Toluidin, dürfte nach den obigen Auseinandersetzungen kaum stichhaltig erscheinen.

Berlin, 28. April 1871.

---

1) Die Herren Beilstein und Kuhlberg erwähnen ausdrücklich, dass das erhaltene Nitrotoluol „vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der Temperatur des Meta-Nitrotoluols übergeht."

Berichtigung von H. Hübner. In einer vorhergehenden Abhandlung (S. 181) ist eine kurze Bemerkung (S. 117) von mir in einer nicht ganz zutreffenden Weise ausgelegt worden, ich sehe mich daher genöthigt folgende Erklärung zu geben.

Die Anmerkung soll nur sagen, dass ich einfach nach einer Bestätigung des Umstandes suche, dass das Toluol der einzige nicht krystallisirte Kohlenwasserstoff der einen aromatischen Reihe ist, da ich auf die Feststellung der sog. physikalischen Eigenschaften der Verbindungen grossen Werth lege.

Ueber die Producte der Zersetzung der Aethyliden-chlor- und Aethylenjod-propionsäure beim Kochen mit Kalkmilch.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 295.)

Äthylidenchlorpropionsäure wird beim Kochen mit Kalkmilch ziemlich schwierig vollständig zersetzt; neben Chlorcalcium entsteht dabei nur *äthylidenmilchsaures* Calcium.

Aethylenjodpropionsäure wird beim Kochen mit Kalkmilch leicht vollständig zerlegt. Neben Jodcalcium entstehen *Aethylenmilchsäure*, etwas *Acrylsäure* und sehr geringe Mengen einer unten näher zu beschreibenden schwerlöslichen Substanz. Entfernt man aus dem Product der Einwirkung das Jod durch Silberoxyd, dann das überschüssige Calcium durch Kohlensäure und etwa gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff, so krystallisirt beim Erkalten der auf ein kleines Volum abgedunsteten Lösung ein *Doppelsalz von äthylenmilchsaurem und acrylsaurem Calcium* in Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht zu reinigen sind. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $C_3H_3O_2.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$. Dasselbe verliert bei 110° das Krystallwasser und beginnt bei etwa 160° sich zu zersetzen. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in starkem Alkohol, reichlich dagegen in kochendem 50procentigem Alkohol, aus dem es beim Erkalten sich zwar nur langsam, aber in grosser Menge in Nadelform abscheidet; es ist unlöslich in Aether. Seiner Zusammensetzung nach könnte man das Salz für das dem diglycolsauren Calcium entsprechende diäthylmichsaure Calcium halten. Es liefert jedoch beim Entfernen des Calciums durch Oxalsäure ein Gemisch von Acrylsäure und Aethylenmilchsäure, und lässt sich auch mit all seinen Eigenschaften durch Zusammenbringen von acrylsaurem und äthylenmilchsaurem Calcium darstellen. — Analog zusammengesetzte Baryum- und Zinkdoppelsalze zu erhalten, gelang nicht. —

Aethylenmilchsaures Calcium mit den Eigenschaften, welche Socoloff (diese Zeitschr. N. F. 5, 423) seinem sogenannten glycerinaldehydsauren Calcium zuschreibt, kann aus der Mutterlauge von dem beschriebenen Doppelsalz krystallisirt erhalten werden, namentlich wenn man zunächst die Abscheidung dieses Doppelsalzes durch Zusatz von Alkohol möglichst vollständig macht, dann aber die noch in Lösung befindliche Acrylsäure entfernt. Als Verf. letzteres in der Weise ausführte, dass er aus der alkoholischen Lösung das Calcium durch Schwefelsäure, aus dem Filtrat vom Gyps die überschüssige Schwefelsäure durch Baryumhydrat ausfällte, und dann den Alkohol nebst einem Theil der Acrylsäure abdestillirte, schied

sich beim Erkalten des Destillationsrückstandes eine schwerlösliche Substanz in geringer Menge (einige Decigramme bei Anwendung von 200 Grm. Jodpropionsäure) aus. Die Substanz ist auch beim Erwärmen wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt in mikroscopischen Nadeln oder maulbeerartigen Anhäufungen, reagirt schwach sauer, löst sich in Ammoniak. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{26}O_{13}$, wonach man den Körper als aus 6 Mol. Acrylsäure und 1 Mol. Wasser entstanden betrachten kann: $6C_3H_4O_2 + H_2O = C_{18}H_{26}O_{13}$.

Ueber die Natur der Milchsäure des Fleisches.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 314.)

Verf. konnte wiederholt aus der Milchsäure des Fleisches Aethylidenmilchsäure in der Form ihres bekannten Zinksalzes abscheiden; in einem Fall wurde nach Abscheidung dieses Zinksalzes aus der Mutterlauge das von Wislicenus (d. Z. N. F. 6, 159) beschriebene, mit 2 Mol. Wasser krystallisirende fleischmilchsaure Zink erhalten. — Aus einer Lösung von äquivalenten Mengen von äthylidenmilch- und äthylenmilchsaurem Zink krystallisirt in allen Fällen, mögen die gemischten Salze einfach zur Krystallisation gebracht oder wiederholt durch Verdunsten der Lösung zur Trockne gebracht und dann erst krystallisirt werden, zunächst äthylidenmilchsaures Zink; wird die davon getrennte Mutterlauge bis zum dünnen Syrup verdunstet und längere Zeit sich selbst überlassen, so scheidet sich allmälig eine freilich verhältnissmässig kleine Menge eines Zinksalzes aus, welches wie das fleischmilchsaure Zink 2 Mol. Wasser enthält und sich in 6,2 Thln. Wasser von 14° löst. Um zu erfahren, ob etwa das äthylidenmilchsaure Zink unter Umständen mit weniger als 3 Mol. Wasser krystallisiren könne, hat Verf. eine Lösung dieses Salzes kochend bis zur Krystallisation eingedampft; es fand sich, dass das in der Siedehitze auskrystallisirte Salz drei Mol. Wasser enthält, also die nämliche Menge wie das in niedriger Temperatur krystallisirte. Es liegt daher die Vermuthung sehr nahe, dass das fleischmilchsaure Zink identisch sei mit dem künstlich dargestellten Doppelsalz der Aethylen- und Aethylidenmilchsäure. Indessen finden zwischen beiden Salzen doch einige Verschiedenheiten statt; das fleischmilchsaure Zink ist optisch aktiv, das künstlich dargestellte Doppelsalz inaktiv; das fleischmilchsaure Zink verliert seinen Wassergehalt bei 105° merklich langsamer als das künstlich dargestellte; das fleischmilchsaure Zink kann ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, und selbst wenn man die Hälfte des Zinks aus demselben durch Schwefelwasserstoff ausfällt, krystallisirt beim Verdunsten des Filtrats unverändertes fleischmilchsaures Salz; das künstlich dargestellte Doppelsalz dagegen wird schon

beim Umkrystallisiren zersetzt. — Verf. spricht schliesslich die Vermuthung aus, die Fleischmilchsäure stehe vielleicht zur Aethylidenmilchsäure in ähnlicher Beziehung wie die Traubensäure zur Antiweinsäure, und stellt folgende Formel für die Fleischmilchsäue auf:

```
          O—O
          |  |
    HO.C—C.OH
          |  |
  HO.HC  CH2
          |  |
     H3C  CH2.OH
```

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf die natürlichen Alkaloïde.

Von Henry E. Armstrong.

(Chem. Soc. J. 9, 56.)

Narcotin wurde mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (gleiche Vol. concentr. Säure und Wasser) auf dem Wasserbade erhitzt bis die Masse eine dunkle Fleischfarbe angenommen hatte, dann das Ganze in viel heisses Wasser gegossen und ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak hinzugesetzt. Es schied sich ein weisser amorpher Niederschlag ab, welcher durch Auflösen in Salzsäure, Zusatz von kohlensaurem Natrium (um etwas Monomethyl-Nornarcotin zu entfernen, welches darin löslich ist), Wiederauflösen in Salzsäure, Zusatz von überschüssiger Kalilauge, Ansäuren der filtrirten alkalischen Lösung und Fällen mit Ammoniak u. s. w. gereinigt wurde. Die so erhaltene Base hatte die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Dimethyl-Nornarcotins $C_{21}H_{21}NO_7$. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Narcotin}}{C_{22}H_{23}NO_7} + H_2SO_4 = C_{24}H_{21}NO_7 + \underset{\text{Methylschwefelsäure}}{CH_3HSO_4}$$

Die Methylschwefelsäure wird gleich weiter in Schwefelsäure und Methylalkohol zersetzt. Die Reaction verläuft nahezu glatt und ohne Bildung von Nebenproducten, wenn man das Erhitzen unterbricht, sobald die ganze Masse eben die Fleischfarbe angenommen hat. Durch weiteres Erhitzen lässt sich noch ein zweites und wahrscheinlich ein drittes Methylatom aus dem Narcotin entfernen, aber das Product ist sehr unrein.

Wird Codeïn in derselben Weise behandelt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis der durch kohlensaures Natrium in einer Probe entstehende Niederschlag nicht mehr merklich zunimmt, so bildet sich eine mit dem Codeïn isomerische Base, welche durch kohlensaures

Natrium als ein schneeweisses amorphes Pulver gefällt wird (Codeïn wird nur aus concentrirten Lösungen und erst nach einiger Zeit immer krystallinisch gefällt). Das salzsaure Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten hexagonalen Pyramiden, die ihre beiden Molecüle Krystallwasser bei 100° verlieren, während salzsaures Codeïn nur $^3/_4$ seines Wassers bei 108° und $^1/_4$ erst bei 120° verliert. Das Platinsalz der neuen Base ist ganz amorph und wird bei 100° wasserfrei, während das Codeïnsalz krystallinisch ist und bei 100° nicht wasserfrei wird. Bei weiterem Erhitzen verliert das Codeïn Wasser und dann wahrscheinlich Methyl, aber der Verf. hat die Producte nicht genau untersucht.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Codein.

Von C. R. A. Wright.

(Chem. News 23, 133.)

Wenn Codeïn mit 3—6 Th. Bromwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gew. (48procentig) auf dem Wasserbade oder über der Flamme zum gelinden Sieden erhitzt wird, so bildet sich anfänglich kein Brommethyl. Unterbricht man die Operation, sobald dieses aufzutreten anfängt und fällt die Lösung mit kohlensaurem Natrium, so entsteht ein Niederschlag, der aus wenigstens drei basischen Körpern: *Bromcodid* $C_{18}H_{20}BrNO_2$, *Deoxycodeïn* $C_{18}H_{21}NO_2$ und *Bromtetracodeïn* $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$ besteht. Das Bromcodid ist ziemlich schwierig rein zu erhalten, weil es sich leicht verändert. Das durch 1—2stündige Behandlung von Codeïn mit drei Theilen Bromwasserstoffsäure erhaltene Product wurde mit kohlensaurem Natrium gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Bromwasserstoffsäure geschüttelt und das so erhaltene bromwasserstoffsaure Salz durch Wiederholung derselben Operationen, fractionirte Fällung u. s. w. gereinigt. Es bildete eine nicht krystallisirbare gummiartige Masse. Das freie Bromcodid wurde nicht isolirt und untersucht. Als das rothe bromwasserstoffsaure Bromcodid, welches durch 5—6stündige Digestion von Codeïn mit 3—5 Th. Bromwasserstoffsäure erhalten war, einige Tage gestanden hatte, schieden sich Krystalle ab, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich waren und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_2 + HBr$ hatten. Die Lösung derselben gab mit Sodalösung einen weissen, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Niederschlag, der sich an der Luft rasch färbte und schliesslich dunkelgrün wurde. — Die dritte Base lässt sich dadurch von den anderen trennen, dass sie

in Aether unlöslich ist und deshalb beim Behandeln des mit Soda erhaltenen Niederschlags mit Aether zurückbleibt. Durch Lösen in wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure und Zusatz von concentrirter Säure wird ein flockiges bromwasserstoffsaures Salz $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12} + 4BrH$ gefällt, welches mit Sodalösung einen weissen, an der Luft sich rasch dunkel färbenden Niederschlag erzeugt. Wird das rohe Bromtetracodeïn, welches beim Behandeln mit Aether zurückbleibt anstatt mit Bromwasserstoffsäure in derselben Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entsteht ein flockiges salzsaures Salz $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12} + 4HCl$, aus dessen Lösung kohlensaures Natrium Chlortetracodeïn fällt, welches gleichfalls an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Tübingen.

1. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid.

Von Privatdoc. Wilhelm Staedel.

Vor einigen Jahren habe ich Regnault's Untersuchung der Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids in grösserem Massstabe wiederholt. Ich hatte dabei in erster Linie die Hoffnung, die Bildung von Aethylenchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid zu constatiren. Zu diesem Zwecke habe ich 5000 Grm. der gechlorten Producte dargestellt und hierbei die Bedingungen so gehalten, dass hauptsächlich die chlorärmeren Producte entstehen mussten. Die erste Fractionirung gab etwa 40 Proc. der Gesammtmenge unter 90°; bei der nächstfolgenden Destillation der erstmals zwischen 90° und 110° übergegangenen Antheile wurde eine nicht unbeträchtliche Menge unter 90° destillirender Substanz erhalten. Es hat sonach die unter 90° siedende Masse etwa 50—60 Proc. des rohen Productes betragen. Mit dieser Quantität wurden eine ungemein grosse Anzahl von Fractionirungen vorgenommen, deren nächstes Resultat die Ueberzeugung war, dass kein Aethylenchlorid vorhanden sei. Bei der grossen Schwierigkeit constant siedende Flüssigkeiten zu erhalten, gelang es mir anfänglich nur, eine verhältnissmässig kleine Quantität reinen Monochloräthylchlorids abzuscheiden, dessen Siedepunct ich bei 62° fand; Dichloräthylchlorid, welches bei 74,5° siedete, konnte ich in grosser Menge erhalten; die Anwesenheit von Aethylenchlorid vermochte ich nicht zu constatiren. Die Resultate dieser Untersuchung

habe ich ausführlich in meiner Habilitationsschrift (Tübingen, 1869) beschrieben. Die Mittheilungen Krämer's (Berichte d. deut. chem. Gesellsch. 1870, 275) über die bei der Chloralbereitung entstehenden Nebenproducte veranlassten mich zu einer nochmaligen Untersuchung der früher erhaltenen Chlorverbindungen. Es gelang mir jedoch, trotz einer sehr grossen Anzahl von Fractionirungen, welchen ich alle bei den ersten Destillationen bis 110° übergegangenen Producte unterwarf, nicht, eine auch nur geringe Menge von Aethylenchlorid abzuscheiden. Nachdem ich sämmtliche Flüssigkeiten neuerdings noch mindestens fünfzehnmal durchdestillirt hatte, war ich soweit gekommen, dass weitaus der grösste Theil unter 75° destillirte und nur etwa 20 Grm. blieben, die zwischen 75° und 100° übergingen; der Rest destillirte über 100°. Ich kann bezüglich der erwähnten 20 Grm. mit grösster Bestimmtheit behaupten, dass dieselben kein Aethylenchlorid enthalten, denn bei ihrer speciellen Fractionirung destillirte ein kleiner Thleil unter 80° (das Thermometer blieb bei 78—79° eine kurze Zeit stationär), der grössere Theil aber über 90°; von 80° bis 90° stieg das Thermometer jedesmal ganz gleichmässig, während nur wenige Gramme übergingen. Wenn ich hiernach aus 5000 Grm. des rohen Productes der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid schliesslich 3—4 Grm. einer Flüssigkeit enthielt, welche zwischen 80° und 90° destillirt, so kann kein Zweifel darüber sein, dass bei meinem Versuche kein Aethylenchlorid entstanden war.

Im Widerspruch hiermit stehen Resultate, über welche Geuther (d. Z. N. F. 7, 147) kürzlich berichtet hat und ich möchte mich daher einer am Schlusse der Geuther'schen Mittheilung ausgesprochenen Ansicht anschliessen, wonach das bei Geuther's Versuchen entstandene Aethylenchlorid seine Entstehung eine Verunreinigung des angewandten Aethylchlorids durch Alkohol verdanken soll, wobei mir nur das Eine unverständlich bleibt, warum nicht auch mein Aethylchlorid Aethylenchlorid lieferte, da ich nicht mit grösserer Vorsicht als Regnault es gethan, die Beimengung von Alkoholdampf zum Aethylchlorid zu vermeiden gesucht habe.

Auch die Angabe Geuther's bezüglich des Siedepunctes des Monochloräthylchlorids kann ich nicht vollständig bestätigen. Dass der Siedepunct des Monochloräthylchlorids nicht bei 64° liegt, wie Regnault angegeben hatte, scheint festzustehen, ob derselbe aber unter 60° nach Beilstein (Ann. Ch. Pharm. 113, 110), oder bei 60°, nach Krämer, oder bei 57°—59°, nach Geuther, liegt, wird noch einer weiteren Untersuchung bedürfen. Von den vorliegenden Siedepunctsangaben verdient wohl die Krämer'sche am meisten Vertrauen, da Krämer eine grössere Menge von Monochloräthylchlorid zur Verfügung hatte. Bei meinen früheren Versuchen fand ich den Siedepunct des Monochloräthylchlorids bei 62°, glaube übrigens jetzt, dass zur sichern Bestimmung dieses Punctes eine kleine Menge von Monochloräthylchlorid nicht genügt und bin daher damit beschäftigt, so viel als möglich von der reinen Verbindung aus meinen Gemengen

abzuscheiden, um damit eine Siedepunctsbestimmung vorzunehmen. Ich hoffe alsdann diese noch immer offene Frage endgiltig zum Abschluss bringen zu können.

Tübingen, Mai 1871.

---

2. Ueber die Parasulfobenzoesäure.

Von Ira Remsen.

Ich habe vor Kurzem angegeben (diese Zeitschr. N. F. 7,81), dass, wenn man rohes sulfobenzoesaures Kalium mit Kalihydrat schmilzt, immer ein Gemenge von Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure entsteht, anstatt reiner Oxybenzoesäure wie bis dahin angenommen wurde. Daraus schloss ich, dass in dem rohen sulfobenzoesauren Kalium zwei isomere Salze enthalten seien.

Um dies zu entscheiden habe ich nun, durch Versetzen mit Schwefelsäure, Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol, die freie Säure aus demselben Kaliumsalze abgeschieden, welches zu dem ersten Versuch diente, der in der erwähnten Notiz besprochen ist. Aus der so gewonnenen Säure wurde das saure Barymsalz dargestellt. Die durch Eindampfen concentrirte Lösung dieses Salzes erfüllte sich beim Erkalten mit schönen Nadeln, die gar keine Aehnlichkeit mit dem bekannten sauren Bariumsalz der Sulfobenzoesäure besassen. Diese wurden abfiltrirt und umkrystallisirt. Ihre Form wurde dadurch nicht verändert. Das Salz wurde wiederholt umkrystallisirt, immer aber schied es sich in Nadeln aus, die desto schöner und länger wurden, je reiner sie wurden. Es wurde durch längeres Liegen über Schwefelsäure getrocknet und dann analysirt. Das Krystallwasser ging erst bei 250°—260° weg. Das Salz hat die Formel $(C_{14}H_{10}S_2O_{10})Ba + 3H_2O$. Die Analyse ergab: H_2O — 8,95 Proc. und 9,38 Proc.; Ba — 25,34 Proc. u. 25,38 Proc. Berechnet: H_2O — 9,10 Proc.; Ba — 25,41 Proc.

Die Mutterlauge von diesen Nadeln wurde eingedampft und so ein Salz von ganz anderem Aussehen erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren bildete es prachtvolle, monokline Krystalle, die in jeder Beziehung dem bekannten sulfobenzoesauren Baryum gleich waren. Dieses Salz wurde auch analysirt und dieselbe Formel dafür gefunden wie für die Nadeln. Das Krystallwasser ging erst bei 200° vollständig weg. (Gefunden: H_2O — 9,34 Proc.; Ba — 25,56 Proc. Berechnet: H_2O — 9,10 Proc.; Ba — 25,41 Proc.)

Obwohl die Verschiedenheit, die sich immer wieder zeigte, in der Löslichkeit der beiden Salze und in der Krystallform derselben, es äusserst unwahrscheinlich machte, war es immer noch möglich, dass zwei verschiedene Zustände desselben Salzes hier vorlagen und nicht

wirklich zwei isomere Salze, eine Möglichkeit, die durch die Analysen an Wahrscheinlichkeit gewann. Es bedurfte daher noch eines Versuches, um die Isomerie zu beweisen. Die beiden Baryumsalze wurden in die neutralen Kaliumsalze verwandelt und diese mit Kalihydrat geschmolzen.

Das Kaliumsalz, welches aus den Nadeln erhalten wurde, gab als einziges Product der Reaction vollkommen *reine Paraoxybenzoesäure.* Die Säure zeigte alle charakteristischen Eigenschaften der Paraoxybenzoesäure. DieKrystallform war dieselbe. Sie enthielt Krystallwasser, das bei 100° entwich. Ihr Schmelzpunct lag genau bei 210°. Die Krystalle der Säure waren scharf ausgebildet, vollkommen farblos und besassen Perlmutterglanz.

Es ist hiermit also die Natur des Baryumsalzes, welches in Nadeln krystallisirt, erklärt. Es ist ein Salz der *Parasulfobenzoesäure.*

Saures parasulfobenzoesoures Baryum ist in heissem Wasser schwer löslich (beträchtlich schwerer als das isomere monokline saure Baryumsalz), in kaltem beinahe unlöslich. In reinem Zustande krystallisirt es aus der heissen Lösung während des Filtrirens. Wird es wieder aufgelöst und ruhig stehen gelassen, so bilden sich prachtvolle platte Nadeln darin, die das ganze Gefäss von oben bis unten ausfüllen.

Das *neutrale Kaliumsalz* ist in heissem sowohl wie kaltem Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in Nadeln. Es wurde wegen Mangel an Material nicht analysirt.

Das Kaliumsalz, welches aus dem monoklinen Salze erhalten wurde, gab beim Schmelzen mit Kalihydrat, wie mit Sicherheit vorauszusehen war, *nur Oxybenzoesäure.*

Das Hauptproduct der Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzoesäure ist hiernach unter gewöhnlichen Umständen Metasulfobenzoesäure[1]), während zu gleicher Zeit immer etwas Parasäure entsteht. Wie aus den beschriebrnen Versuchen zu ersehen ist, giebt es aber Bedingungen, die für die Bildung der Parasäure eben so günstig sind, wie für die Bildung der Metasäure. Es ist mir bis jetzt nur einmal gelungen, diese Bedingungen zu treffen, trotz der Anstellung vieler Versuche. Ich habe deshalb die Eigenschaften der Parasulfobenzoesäure nicht besser studiren können.

Obwohl ihre Entstehung unter allen und den verschiedenartigsten Umständen constatirt wurde, war die Menge zu klein und die Trennung zu schwer, um ihre Isolirung zu ermöglichen. Ist sie nämlich in vorwiegender Quantität vorhanden, wie das eine Mal der Fall war, so ist die Trennung mittelst der sauren Baryumsalze sehr leicht. Ist aber das Metasalz vorherrschend, so krystallisiren beim Eindampfen der Mutterlauge von der ersten Krystallisation beide Salze zusammen

---

1) Meta = 1:3.

heraus, und es gelingt nicht, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren dieses Gemisch zu zerlegen.

Ich setze meine Versuche zur Auffindung der Bildungsbedingungen der Para-säure fort. Zu gleicher Zeit werde ich versuchen, dieselbe Säure durch Oxydation der Paratoluolsulfosäure darzustellen und werde hoffentlich bald genauere Berichte über ihre Eigenschaften geben können.

Tübingen, Mai 1871.

Ueber den Weihrauch (Olibanum).

Von A. Kurbatow.

Den bisherigen Untersuchungen zufolge besteht der Weihrauch aus Harz, Gummi und ätherischem Oel. Dem letzteren giebt Stenhouse (Ann. Ch. Pharm. 35, 306 (1870)) die Formel $C_{35}H_{28}O$. Die Trennung der drei angeführten Körper gelingt am besten, wenn man zunächst das Harz einer Destillation mit Wasser aus gusseisernen Retorten unterwirft. Hierbei geht das flüchtige Oel über, etwa 7 Proc. des Harzes betragend. Den getrockneten Retortenrückstand behandelt man mit Alkohol, wodurch das Harz gelöst wird (etwa 72 Proc. des Weihrauches), und zurück bleibt das Gummi.

1. Oliben $C_{10}H_{16}$. Nach Stenhouse siedet das ätherische Oel des Weihrauchs bei 162° und ist sauerstoffhaltig. Dies fand ich am rohen Oel bestätigt. Es siedet zwischen 160°—170°. Beim Fractioniren stellte sich aber sofort heraus, dass dasselbe ein Gemenge war eines unter 160° siedenden sauerstofffreien und eines über 175° siedenden sauerstoffhaltigen Oels. Das unter 160° Siedende bildet den Hauptbestandtheil. Es siedet constant bei 156°—158°, riecht terpentinölartig, wirkt auf die Polarisationsebene und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Ich bezeichne es als *Oliben*. Das spec. Gew. desselben ist = 0,863 bei 12°. Es ist löslich in Alkohol und Aether und wird durch Salpetersäure verharzt.

Der über 175° siedende Antheil des Weihrauchöls enthielt C = 83,55; H = 5,57. Durch Behandeln mit Natrium konnte daraus kein Kohlenwasserstoff erhalten werden.

Salzsaures Oliben. Oliben verschluckt, unter Braunfärbung, nahezu ein Molekül Salzsäuregas. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich weisse, nach Campher riechende Krystalle aus, die bei 127° schmelzen und der Formel $C_{10}H_{16}.HCl$ entsprechend zusammengesetzt sind.

2. Das durch Alkohol aus dem ölfreien Weihrauch gewonnene Harz ist braun, spröde, schmilzt leicht und entwickelt beim Erhitzen

einen aromatischen Geruch. Es enthält C = 76,96 und H = 10,97. Unterwirft man dasselbe der trocknen Destillasion, so gehen neben Spuren flüchtiger organischer Säuren bei über 360° siedende Oele über. Durch eine fractionirte Destillation in drei gleiche Antheile getheilt, ergeben letztere eine Zusammensetzung von I. C = 83,47 und H = 11,11; — II. C = 84,56 und H = 11,22; — III. C = 83,46 und H = 10,05. Das Destillationsproduct dürfte daher wohl im Wesentlichen aus Condensationsproducten eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ bestehen.

St. Petersburg,
Laboratorium des Prof. Beilstein.

Ueber Dinitro-Anilin.

Von W. Rudnew.

Gottlieb stellte zuerst ein Dinitro-Anilin dar durch Zersetzen des Dinitro-Citraconanils mit Soda. Denselben Körper erhielt Hofmann aus Dinitro-Succinanilid. Nach Gottlieb bildet das Dinitro-Anilin gelbe tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 185°. Vor Kurzem hat nun Clemm (diese Zeitschr. N. F. 6, 445) aus Chlor- und Bromdinitrobenzol (gewonnen aus Dinitrophenol und PCl_5 und durch Nitriren von C_6H_5Cl oder C_6H_5Br) durch Behandeln mit Ammoniak ein Dinitro-Anilin gewonnen, das in Prismen krystallisirt und bei 175° schmilzt. Clemm vermuthet, dass sein Product mit dem von Gottlieb isomer ist. Zur endgültigen Entscheidung der Frage wurden folgende Versuche angestellt.

Dinitro-Acetanilid $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ erhält man am besten, wenn man 10 Theile reines Acetanilid in ein gut gekühltes Gemisch von 50 Thl. rauchender Salpetersäure und 40 Thl. Vitriolöl allmälig und in kleinen Antheilen einträgt. Man wartet mit dem Eintragen einer neuen Portion, bis sich das Säuregemisch wieder völlig abgekühlt hat. Man fällt dann mit genügend Schnee, wäscht mit Wasser, zuletzt mit schwachem Ammoniak und krystallisirt wiederholt aus Wasser um. Von 40 Grm. Acetanilid erhielt ich so 28 Grm. Dinitro-Acetanilid.

Dinitro-Acetanilid krystallisirt aus Wasser in langen, fast farblosen Nadeln. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. In siedendem Alkohol löst es sich sehr leicht. Vorsichtig zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt es in völlig farblosen Nadeln. Es schmilzt bei 120°.[1])

---

1) Das *Mononitro-Acetanilid* schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 207°.

Dinitro-Anilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ erhält man, wenn man das Acetylderivat mit so viel Weingeist übergiesst, dass ein dicker Brei entsteht, dann 1 Mol. Aetzkali hinzufügt, kocht und hierauf mit Wasser fällt. Man krystallisirt die Base wiederholt mit Weingeist um.

So dargestellt bildet das Dinitro-Anilin ein grünlich-gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop als aus rhombischen Tafeln bestehend erscheint. Es ist völlig unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem, löst sich aber sehr leicht in kochendem Weingeist. 1000 Th. Weingeist von 88 Proc. lösen bei 18° = 5,8 Th. Es schmilzt bei 175° und sublimirt, zwischen Uhrgläsern erhitzt, in unregelmässigen Täfelchen, die aus sehr kleinen rhombischen Blättchen bestehen.

Dinitro-Citraconanil $C_6H_3(NO_2)_2.N(C_5H_4O_2)$ stellte ich dar durch vorsichtiges Eintragen von 10 Thl. Citraconanil in das gut gekühlte Gemisch (150 Thle.) von 1 Thl. rauch. Salpetersäure und 2 Thl. Vitriolöl. Man fällt mit Schnee und krystallisirt das fast farblose gefällte Krystallpulver einmal aus Weingeist um. Der Körper ist dann völlig rein. Nach diesem Verfahren geht die Darstellung, entgegen den Angaben Gottlieb's sehr leicht vor sich und die Reinigung erfolgt sehr leicht. 10 Grm. Citraconanil geben 11 Grm. des Dinitroderivats. Letzteres ist fast unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. Es löst sich wenig in kaltem Weingeist, sehr leicht in siedendem, woraus es beim Erkalten in farblosen Nadeln anschiesst. Schmelzpunkt = 120°. Beim Zerlegen des Dinitro-Citraconanils durch Kochen mit Sodalösung wurde ein *Dinitro-Anilin* erhalten, das *völlig* übereinstimmte mit dem aus Dinitro-Acetanilid erhaltenem. Schmelzpunct = 175°. 1000 Th. Weingeist lösten bei 18° = 5,4 Th. Dinitro-Anilin.

Endlich wurde Clemm's Angaben folgend aus Dinitrobrombenzol (durch Nitriren von C_6H_5Br bereitet) ein *Dinitro-Anilin* dargestellt, das sich ebenfalls als völlig identisch mit dem auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Dinitro-Anilin erwies. 1000 Theile Alkohol von 88° lösten bei 18° = 5,7 Th. Das aus dem Dinitro-Acetanilid gewonnene Product war nur etwas dunkler gefärbt, was durch eine Spur eines bei der Zersetzung mit Aetzkali entstehenden, sehr hartnäckig anhängenden, dunklen Zersetzungsproductes bedingt wird. Am geeignetsten zur Reindarstellung des Dinitro-Anilins ergiebt sich das Verfahren von Clemm mittelst Dinitrobrombenzol.

Dinitro-Benzol. Salpetrige Säure wirkt auf das mit concentrirter Salpetersäure angerührte, oder in kaltem Alkohol vertheilte Dinitro-Anilin nicht ein. Uebergiesst man aber letzteres mit Alkohol, der zuvor mit salpetriger Säure gesättigt ist, erhitzt zum Kochen und leitet nöthigenfalls zugleich noch einen Strom salpetriger Säure hindurch, so entsteht bald eine klare Lösung und die anfangs starke Gasentwicklung hört auf. Man verdunstet dann bis zur Krystallisation, fällt mit Wasser und krystallisirt das gefällte Product wiederholt aus siedendem Wasser um. Man erhält so lange, fast farblose

Nadeln, die in kaltem Wasser sehr wenig, leicht in siedendem Wasser löslich sind, ebenso in kaltem Weingeist und noch leichter in siedendem Weingeist. Sublimirt zwischen Uhrgläsern unzersetzt. Schmelzpunct = 87°. Es ist also die bereits bekannte Form des *Dinitro-Benzols.*

St. Petersburg,
Laboratorium des Prof. Beilstein.

Ueber die Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür.

Von A. Sabanejew.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 16/4. März 1871.)

Man nimmt meist an, das *Algarothpulver* sei der Formel $Sb_4Cl_2O_5$ gemäss zusammengesetzt, doch stimmen die verschiedenen Analysen desselben hiermit nicht immer überein. Den bekannten Analogien gemäss wäre für diesen Körper die Formel SbOCl am wahrscheinlichsten, welche auch Peligot (Ann. chim. phys [3] 20, 285) befürwortet hat, jedoch ist der Körper SbOCl für sich noch nicht isolirt worden. Durch Zerlegen von $SbCl_3$ mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhielt Schaeffer (diese Zeitschr. N. F. 5, 506) zwei Körper, aus denen der eine die Formel $2SbCl_3.5Sb_2O_3$ besass, der andere, seinem Chlorgehalte nach SbOCl sein konnte.

$SbCl_3$ mit $1\frac{1}{2}$—2 Mol. Wasser übergossen löst sich vollständig. Die Lösung scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirtes $SbCl_3$ aus. Nimmt man mehr Wasser, so tritt eine Auswechslung von Chlor gegen Sauerstoff ein, bis zuletzt Sb_2O_3 zurückbleibt.

Zur genauen Lösung der Frage wurde $SbCl_3$ (durch Lösen von käuflichem Sb_2S_3 in HCl und dreimaliges Rectificiren bereitet) mit je 3, 4, 5 . . . Mol. H_2O übergossen und dann einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. War die zugesetzte Wassermenge nicht zu gross, so wurde der anfangs amorphe Niederschlag krystallinisch. Die Gemenge mit bis zu 9 Mol. H_2O gaben kleine, glänzende Krystalle, eben solche mit 9 und 10 Mol. H_2O enthielten einzelne Krystalle, in der amorphen Masse vertheilt, darüber hinaus blieben die Niederschläge selbst nach Monaten noch amorph. Die einzelnen Niederschläge wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse derselben (das Antimon wurde nach Bunsen als SbO_2 bestimmt) ergab keine völlig übereinstimmenden Resultate, obgleich die Zusammensetzung namentlich der mehr krystallinischen Niederschläge, nahezu der Formel SbOCl entsprach. Die trocknen Niederschläge wurden deshalb mit Schwe-

felkohlenstoff oder Aether gewaschen, worin $SbCl_3$ sich leicht löst, ohne dass zugleich das Oxychlorid angegriffen wird. So gereinigt *zeigten alle Niederschläge, selbst die amorphen, erhalten durch Zusatz von 3—45 Mol.* H_2O (etwa die 4fache Gewichtsmenge) *zu 1 Mol.* $SbCl_3$ *genau die Zusammensetzung* $SbOCl$.

	Berechnet		Gefunden
Sb	120,3	70,04	69,84 (Mittel aus 4 Darstellungen.)
Cl	35,46	20,64	20,42 („ „ 12 „)
O	16	9,32	—
	171,76	100,00	

Aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform (worin sich $SbCl_3$ etwas schwerer löst) erhält man das $SbCl_3$ in schönen Krystallen; dagegen nicht aus Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt eine dicke, ölige Flüssigkeit, die selbst bei 100° nicht überdestillirt.

Die zum $SbCl_3$ zugesetzte Wassermenge wurde nun vergrössert und die erhaltenen Niederschläge wie oben behandelt. *Alle Niederschläge bereitet durch Zusatz von 5—50 Th.* H_2O *auf 1 Th.* $SbCl_3$ *entsprachen der Formel* $Sb_4Cl_2O_5 = Sb_2O_3.2SbOCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	11,22	11,24 (Mittel aus 6 Darstell.)

Alle diese Niederschläge waren anfangs amorph, wandelten sich aber allmälig in seidenglänzende Nadeln um. — Wurde die 75fache Menge H_2O zum $SbCl_3$ gesetzt, so sank der Chlorgehalt und der Niederschlag war undeutlich krystallinisch. Unter dem Mikroskop sah man neben den prismatischen Krystallen $Sb_4Cl_2O_5$, noch amorphe Massen (Sb_2O_3). *Völlig* lässt sich aber das Chlor durch Wasser in der Kälte nicht ersetzen. Der amorphe Niederschlag, erhalten durch Zusatz der 100fachen Menge H_2O, enthielt noch 5,65 Proc. Cl. Nur durch anhaltendes Kochen mit stets erneuertem Wasser gelingt es, das $SbCl_3$ in völlig chlorfreies Sb_2O_3 umzuwandeln. Die obigen Versuche zeigen, dass die Zersetzung des $SbCl_3$ durch H_2O nicht allmälig, sondern sprungweise erfolgt.,

Einfluss der Temperatur. Nach Peligot giebt $SbCl_3$ durch siedendes Wasser zersetzt $Sb_4Cl_2O_5$. Derselbe Körper entsteht, wenn man geschmolzenes $SbCl_3$ in nicht zu viel siedendes Wasser giesst. Ebenso bildet er sich, wenn man die käsigen Niederschläge, erhalten durch Zusatz der 1—3fachen Menge Wasser, also aus $SbOCl$ bestehend, erwärmt. Statt der dicken, kaum flüssigen Masse erhält man dann eine Flüssigkeit mit verhältnissmässig wenig Krystallen von der Formel $Sb_4Cl_2O_5$.

Einfluss der Zeit. Das amorphe $SbOCl$ wandelt sich um so langsamer in die krystallinische Form um, je consistenter die Masse ist, so dass bei einer gewissen Consistenz gar keine Krystallisation eintritt. Auch bei der Einwirkung einer grösseren Menge Wasser auf $SbCl_3$ scheint anfangs $SbOCl$ zu entstehen, denn der Niederschlag ist anfangs stets amorph oder flockig. Nimmt man die 5fache Menge

H_2O, so erfolgt die Umwandlung in wenig Secunden. Ist einmal die Umwandlung vor sich gegangen; so ist eine länger andauernde Gegenwart von Wasser ohne allen Einfluss. Niederschläge mit gleichen Gemischen bereitet, zeigten nach 6 Tagen, wie nach einem Monat genau die gleiche Zusammensetzung.

Das *Antimon-Oxychlorid* SbOCl (Chlor-Stibyl) existirt in 2 Formen: der amorphen und krystalliuischen. Seine rhomboedrischen Krystalle zeigen häufig an den scharfen Ecken Abstumpfungen. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Im Röhrchen erhitzt entwickelt es $SbCl_3$ und geht in $Sb_4Cl_2O_5$ über. Bei weiterem Erhitzen schmilzt letzteres und zerfällt endlich in $SbCl_3$ und Sb_2O_3.

Um das *krystallisirte* SbOCl darzustellen, mengt man 10 Th. festes $SbCl_3$ mit 7 Th. Wasser. Nach einigen Tagen ist der Niederschlag völlig auskrystallisirt. Man filtrirt ihn, presst ab und wäscht mit Aether. Man erhält so bis zu 1,5 Mm. breite rhomboedrische Krystalle. Die Ausbeute ist nicht bedeutend, da das meiste Antimon in Lösung bleibt. — Das *amorphe* Chlorstibyl gewinnt man am besten durch Versetzen von $SbCl_3$ mit der dreifachen Wassermenge, Filtriren des käsigen Niederschlags nach Bunsen, Trocknen über Schwefelsäure und Waschen mit Aether.

Das Oxychlorid $Sb_4Cl_2O_5$ krystallisirt verschieden, je nach der Temperatur bei seiner Darstellung. Arbeitet man in der Kälte, so nimmt man die 30fache Menge Wasser. Arbeitet man in der Wärme, so wendet man das 3fache Gewicht von Wasser an und lässt das Gemenge einige Stunden bei 60—70° stehen. Je langsamer das Krystallinischwerden des Niederschlags erfolgt, um so grösser und besser werden die Krystalle. Stets sind aber die letzteren so klein, dass keine Messungen vorgenommen werden konnten. Die Krystalle in der Kälte erhalten, bilden seidenglänzende, schiefe Prismen mit Abstumpfungen an den stumpfen Ecken. Die Krystalle aus warmen Flüssigkeiten sind schwach grau und zeigen ziemlich complicirte Combinationen, die an jene der Soda erinnern. Erhitzt man die Krystalle der ersteren Art, so werden sie etwas grau und verknistern vor dem Schmelzen, indem sie in die Krystalle der zweiten Art übergehen. Das Oxychlorid $Sb_4Cl_2O_5$ ist demnach dimorph. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und zerfällt dann in $SbCl_3$ und Sb_2O_3. Durch Wasser wird es langsamer zersetzt als SbOCl, so dass das Wasser anfangs nicht einmal eine saure Reaction annimmt.

Dem Obigen zufolge ist es klar, dass die Mehrzahl der Chemiker, welche Algarothpulver analysirten, wesentlich $Sb_4Cl_2O_5$ unter Händen hatten.

Durch Auflösen von Sb_2O_3 in $SbCl_3$ will Schneider (Pogg. Ann. 108, 407) ein besonderes Oxychlorid erhalten haben, doch ist das-

selbe nur ein Gemenge. Absoluter Alkohol zieht daraus $SbCl_3$ aus und hinterlässt $Sb_4Cl_2O_5$.

Die erste Hälfte der Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Herrn Bogomolow ausgeführt.

Petrowskoje-Rasumowskoje, Dec. 1870.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Kupfers im Messing.

Von M. Kirpitschow.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 16/4. März 1871.)

Beim Titriren einer Messinglösung mit KCN oder Na_2S wird mehr von diesen Reagentien verbraucht, als dem Kupfergehalt des Messings entspricht. Beim Cyankalium hängt dies ab einmal in Folge der Einwirkung des KCy auf das Zinksalz. In der ammoniakalischen Messinglösung giebt KCy einen weissen Niederschlag, der sich aber erst bildet, wenn die Blaufärbung der Lösung schwächer zu werden beginnt. Ist viel Zink in Lösung, so bildet sich der Niederschlag auch nach erfolgter Entfärbung der Flüssigkeit, löst sich aber zuletzt im überschüssigen KCy auf. Bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak oder Ammoniaksalzen entsteht der Niederschlag nicht. In Folge der Bildung dieses Niederschlages färbt sich die Lösung zuletzt gelblich, wodurch das Ende der Reaction — die Rothfärbung der Flüssigkeit — schwer erkennbar wird. Auch scheint der Niederschlag so zu sagen mechanisch zu wirken, indem er etwas von der Messinglösung einschliesst. — Dann aber wird auch mehr KCy verbraucht durch die erhöhte Menge von Ammoniaksalzen in einer Messinglösung einer solchen von reinem Kupfer gegenüber.

Es wurden zunächst die Fehlergrenzen der Methode bei reinem Kupfer bestimmt, indem man verschiedene Quantitäten einer Kupfernitratlösung in bekannter Weise, (s. Fresen. quant. An. 282) mit Ammoniak und Ammonium-Carbonat versetzte, mit KCy bis zur Rosafärbung titrirte und dann mit wenig Na_2S versetzte. Von jeder Lösung wurden mehrere Proben genommen und nur die Fälle berücksichtigt, in denen nach Zusatz des Na_2S die Flüssigkeit dieselbe Braunfärbung zeigte. Es ergab sich, dass der mittlere Fehler der Beobachtungen fast 0,1 Proc. beträgt. Die grösste Abweichung einer einzelnen Beobachtung vom Mittel der Resultate betrug 0,6 Proc.

1. *Einfluss der Ammoniaksalze.* Aus einer grösseren Versuchsreihe folgt, dass: 1. 1 Grm. Ammonium-Sesquicarbonat einen Mehrverbrauch von KCy erfordert, welcher 0,00042 Grm. Cu entspricht; 2.

1 Grm. $(NH_4)_2SO_4$ so viel wie 0,00092 Grm. Cu; 3. 1 Grm. $(NH_4)NO_3$ = 0,00082 Cu. Diese Zahlen weichen von den in Fresenius quant. Analyse (S. 950) gegebenen nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen ab.

2. Um den *mechanischen Einfluss* eines in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlages zu bestimmen, wurde vor dem Titriren mit KCy Alaunlösung zugegossen, doch influirten verschieden grosse Mengen des Niederschlages gar nicht.

3. *Einfluss der Temperatur*. Bei steigender Temperatur (bis zu 66°) nimmt der Verbrauch an Cyankalium, innerhalb der Fehlergrenzen, *ab*, zugleich wird aber die Genauigkeit der Bestimmungen erhöht.

Einfluss des Zinkes. Bei Gegenwart von Zink ist die schliessliche Prüfung der Lösung mit Na_2S durchaus nöthig. Da mit steigendem Zinkgehalte auch der Gehalt von Ammoniaksalzen in der Lösung zunimmt, so bezeichnen die erhaltenen Zahlen nicht blos den Einfluss des Zinkes, sondern auch den der Ammoniaksalze. Aus einer grössern Reihe von Versuchen folgt, dass: 1. die Titrirung des Kupfers in Messing nicht so genau ausfällt, wie diejenige des Kupfers für sich. Je höher der Zinkgehalt steigt, desto ungenauer sind die Resultate. Bei einem Gehalte bis zu 30 Proc. Zn beträgt der Ueberschuss an KCy bis zu 1 Proc. des gesammten Kupfergehaltes, oder 0,7 Proc. der Legirung. Bei 80—90 Proc. Zn entspricht der Fehler über 3 Proc. vom Kupfergehalt oder 0,7 Proc. der Legirung. — 2. 1 Grm. Zn mit der erforderlichen Menge Ammoniaksalzen entspricht 0,24 Grm. Cu, beim Titriren bei gewöhnlicher Temperatur. — 3. Der Einfluss des Zinkes wächst proportional mit seiner Menge und ist unabhängig vom Procentgehalte. Unter Anwendung der eben erwähnten Correctur für den Zinkgehalt ergiebt sich der Kupfergehalt (x) einer Messinglösung:

$$x = 1315{,}7 \cdot \frac{A \cdot C}{B} - 31{,}57$$

wo A = die einem Cc. der KCy-Lösung entsprechende Kupfermenge in Grammen bedeutet; — B = der Gehalt eines Liters der ammoniakalischen Lösung an Messing; — C = die Anzahl Cc. KCy-Lösung, welche zur Entfärbung von 100 Cc. der ammoniakal. Messinglösung erforderlich sind. Der Kupfergehalt wird so mit einem Fehler bis zu 0,7 Proc. richtig gefunden.

Beim Titriren einer auf 60° erhitzten ammoniakalischen Kupferlösung mit *Schwefelnatrium* (Künzel) betrug die grösste Abweichung der einzelnen Bestimmungen unter einander = 0,1 Cc. (= 0,6 Proc.) und die grösste Abweichung vom Mittel = 0,05 Cc. (= 0,3 Proc.) Beim Titriren einer ammoniakalischen *Messing*lösung mit Na_2S ergab sich, dass: 1. das Verfahren eben so genau ist, wie bei reinem Kupfer; 2. dass etwas mehr Na_2S (0,3 Cc.) verbraucht wird als bei reinem Kupfer. Dieser Mehrverbrauch an Na_2S ist eine constante Grösse, beträgt etwa 1,5 Proc. und ist unabhängig vom Gehalte der Lösung an Zink. Es erklärt sich dies aus der Thatsache,

dass das Na_2S erst dann auf das Zink wirkt, wenn alles Kupfer ausgefällt ist. Der Niederschlag, der sich gegen das Ende des Nitrirens bildet, wenn die Flüssigkeit nur noch schwach blau ist, enthält keine Spur Zink. Der allerbeste Niederschlag enthält aber gegen 1 Proc. Zn. Auf dieser Thatsache beruht auch der Vorschlag von Künzel (Fres. quant. Anal. 798), beim Titriren des Kupfers mit Na_2S Schwefelzink als Indicator anzuwenden.

Ueber isomere Dibromtoluole.

Von E. Wroblevsky.

Ich habe bereits mitgetheilt (diese Zeitschr. N. F. 7, 137), dass beim Einleiten von Brom in eine Lösung des *Meta-Toluidins* ein *Dibromtoluidin* entsteht, welches *ein* Brom an der Orthostelle besitzt. Durch Ersetzung des Amids darin durch Wasserstoff habe ich ein *Dibromtoluol* erhalten, das isomer ist mit den beiden früher (diese Zeitschrift N. F. 6, 239) von mir beschriebenen Dibromtoluolen.

Dibromtoluol $C_7H_6Br_2$. Man sättigt Weingeist in der Kälte mit salpetriger Säure und wirft das Dibromtoluidin hinein. Die Reaction geht bereits in der Kälte vor sich und man erhält neben Aldheyd fast die theoretische Menge festes *Dibromtoluol.* Dieser Körper krystallisirt in sehr schönen, langen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und nicht besonders leicht in Weingeist. Siedepunct 239°; Schmelzpunct 42,5°.

Dibromnitrotoluol $C_7H_5Br_2(NO_2)$ entsteht beim Nitriren des obigen Dibromtoluols. In Alkohol nicht besonders löslich. Krystallisirt daraus in schönen Nadeln. Schmelzpunct 59°.

Durch Bromiren von *Para-Toluidin* habe ich früher (diese Z. N. F. 5, 460) ein *Dibromtoluidin* erhalten, das ich in der eben angedeuteten Weise mit salpetriger Säure behandelte. Auch hier verläuft die Reaction fast quantitativ und man erhält ein neues, isomeres

Dibromtoluol $C_7H_6Br_2$, das aus Weingeist leicht in schönen langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 60°; Siedep. 241°. Giebt beim Nitriren

Dibromnitrotoluol $C_7H_5Br_2(NO_2)$, welches in Weingeist leicht löslich ist und in prismatischen Krystallen anschiesst. Schmelzpunct 124°.

Die beiden oben beschriebenen Dibromtoluole sind isomer mit dem von Fittig erhaltenen.

Bei blosser Vertretung im Kern sind theoretisch *sechs isomere Dibromtoluole* möglich: a) 1,2,4; — b) 1,3,4; — c) 1,2,3; — d) 1,2,5; — e) 1,2,6; — f) 1,3,5. Die Form a) habe ich aus dem Perbromid des Orthobrom-Paratoluidins erhalten. Da Fittig's Di-

bromtoluol ein Brom an der Parastelle enthält, so gehört ihm nothwendig die Form b) an. Eine dritte Form habe ich dargestellt durch Bromiren von Orthobromtoluol, aber auch aus dem Perbromid des Orthobrom-Metatoluidins. Es kommt derselben also die Stellung c) oder d) zu. Das oben beschriebene *vierte* Dibromtoluol ist aus dem Dibrom-Metatoluidin dargestellt und kann daher nach c), d) oder e) zusammengesetzt sein. Das *fünfte* isomere Dibromtoluol, aus dem Dibrom-Paratoluidin bereitet, hat bekanntlich das erste Bromatom an der Orthostelle. Demnach kommt demselben eine der Formen c), d) oder e) zu. Da nun *fünf isomere* Dibromtoluole factisch bekannt sind, so bleibt noch die Form f) zu entdecken übrig.

Nimmt man zwischen den Bromatomen eine Anziehung an, so gehört die Stellung 1,2,3 dem gebromten oBromtoluol an. — e = 1,2,6 entspricht wahrscheinlich dem aus Dibrom-pToluidin erhaltenen Dibromtoluol, denn die Amidgruppe stösst das erste Bromatom auf die entferntere Orthostelle und wirkt wohl ebenso auch auf das zweite Bromatom. Aus gleichem Grunde entspräche dann dem Dibromtoluole aus Dibrom-mToluidin die Form d = 1,2,5.

Wenn ich auch nicht für jedes Dibromtoluol die entsprechende Stellung streng nachweisen kann, so zeigen meine Versuche doch zweifellos, dass nur noch das dem Mesitylen entsprechende Dibromtoluol zu entdecken. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Ueber einige Umwandlungen isomerer Bromtoluidine.

Von Demselben.

In dieser Zeitschr. N. F. 5, 460 habe ich ein *Chlortoluidin* beschrieben, welches durch Chloriren von Paratoluidin bereitet war. Durch Zerlegen der Diazoverbindung dieser Base mit Alkohol erhielt ich *Ortho-Chlortoluol.* Das *Para-Chlortoluol* gab mir zwei isomere Chlornitrotoluole und daraus zwei Chlortoluidine, deren Diazoverbindungen, mit Alkohol zerlegt, auffallenderweise zwei Methylchlor-Phenetole lieferten. (Diese Zeitschr. N. F. 6, 164.) — Ein völlig analoges Verhalten zeigen die *Bromtoluidine.*

Beim Zersetzen des *Orthobrom-Metatoluidins* mit Alkohol erhält man ein *Bromkresol*, das fest ist, in gelben Nadeln krystallisirt und bei 88,5° schmilzt.

Das *Kalisalz* $C_7H_6Br_o(KO)_m + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in prächtigen, rothen, glänzenden Blättchen.

Zerlegt man das Diazoderivat des *oBrom-pToluidins* (diese Zeitschr. N. F. 5, 279) mit Alkohol, so entsteht nur das bei 182° siedende Orthobromtoluol, das durch Chromsäurelösung in bei 153° schmelzende

Orthobrom-Benzoesäure übergeführt wird. Zugleich entsteht

aber viel Harz, das in Alkalien unlöslich ist, von einem Kresol bilden sich keine Spuren.

Orthobrom-Metajodidtoluol $C_7H_6Br_oJ_m$ erhält man durch Zerlegen des Diazoderivats vom oBrom-mToluidin mit HJ. Es ist flüssig, erstarrt nicht bei — 20°. Der Geruch ähnelt dem des Bromtoluols. Siedepunct 260°. Spec. Gew. = 2,139 bei 18°. Der Körper ist isomer mit dem oBrom-pJodtoluol, das aus dem oBrom-pToluidin dargestellt wurde. (Diese Zeitschr. N. F. 6, 164). — Durch Nitriren entsteht das

Nitro-oBrom-mJodtoluol $C_7H_5(NO_2)Br_oJ_m$, das sich leicht in Weingeist löst und daraus in prismatischen Krystallen anschiesst. Schmelzpunct 86°.

St. Petersburg, Mai 1871.

Ueber Mono- und Dinitro-Naphtalin.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

1. *Mono-Nitronaphtalin.* Man stellt diesen Körper am besten dar durch Behandeln von Naphtalin mit roher Salpetersäure in der Kälte. Nach Versuchen des Herrn A. Heinemann bildet sich stets nur *eine* Form des Nitro-Naphtalins. — Der Körper ist in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Weniger in Weingeist. 100 Th. Alkohol (87,5 Proc.) lösen bei 15° = 2,81 Th. Es krystallisirt in langen, glänzenden, schwefelgelben Nadeln. Schmelzpunct 58,5°.

2. *Nitro-Amidonaphtalin* $C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)$. Nach C. S. Wood (Gmelin. 7. 1, 101) entsteht beim Reduciren des Dinitronaphtalins mit Schwefelammonium, in der Siedhitze, *Ninaphtylamin* $C_{10}H_8N_2O$. Uebergiesst man bei 212° schmelzendes αDinitronaphtalin mit Alkohol nud wenig conc. Ammoniak und leitet eine gewogene Menge H_2S (3 Mol.) ein, so bleibt die Reduction bei der Bildung des Nitro-Amidoderivates stehen. Man fällt mit Wasser, zieht die gebildete Base mit verdünntem HCl aus, fällt mit NH_3 und löst den Niederschlag in heisser, verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten krystallisirt das *schwefelsaure Salz* $[C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)]_2H_2SO_4 + 2H_2O$. Farblose, glänzende, lange, breite Nadeln. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

Die freie *Base* $C_{10}H_6(NO_2)(NH_2)$ wird aus der Lösung des Sulfats durch Ammoniak gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Glänzende, rothe, kleine Krystalle. Schmelzpunct 118—119°.

Aus dem salpetersauren Salze der Base wurde das Diazoderivat dargestellt und dieses mit absolutem Alkohol zerlegt. Erhalten wurde ein *Mononitro-Naphtalin*, das in nichts verschieden war von dem ge-

wöhnlichen. Schmelzpunct 58,5. 100 Th. Alkohol (von 87,5 Proc.) lösten bei $15^0 = 3,04$ Th.

Obige Versuche beweisen, dass 1. das Naphtalin sich dem Benzol analog verhält, und dass 2. im αDinitro-Naphtalin die beiden Nitrogruppen eine symmetrische Stellung einnehmen.

Von einem Gemenge von Kalium-Bichromat und Schwefelsäure wird das αDinitro-Naphtalin, selbst in concentrirter Lösung und bei tagelangem Kochen, nicht angegriffen.

St. Petersburg, Mai 1871.

Ueber Desoxalsäure. Von Heinrich Brunner. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäure-Aethyläther erhielt Verf. wesentlich von den Löwig'schsn Angaben abweichende Resultate. Zunächst ist es ihm nicht gelungen, Löwig's Vermuthung, dass in dem von Desoxalbefreiten wässrigen Rückstand sich gährungsfähiger Zucker befinde, zu bestätigen, sodann bewiess er durch vielfache analytische Belege, dass die Desoxalsäure nicht die Formel $C_5H_6O_8$, sondern $C_6H_8O_9$ habe und das dieselbe eine sechsatomig-dreibasische Säure sei, welche unter Umständen aber 4 Atome Base aufnehmen könne, eine Erscheinung, die auf die Analogie mit der Glyoxylsäure zurückgeführt wurde. Die Desoxalsäure, welche durch Zersetzung ihres Silbersalzes vermittelst Schwefelwasserstoff dargestellt wurde, konnte nicht als solche erhalten werden, indem ihre wässrige Lösung beim Eindamfen sich sersetzt; es spaltet sich die freie Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure nach der Gleichung: $\underset{\text{Desoxalsäure}}{C_9H_8O_9} = \underset{\text{Traubensäure}}{C_4H_6O_6} + \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_2O_3}$ Die Formel der Desoxalsäure wurde aus ihren Salzen ermittelt. Der *Desoxalsäure-Aethyläther* $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$ existirt in zwei isomeren Modificationen, in schön ausgebildeten wasserhellen anorthischen Krystallen und als nicht krystallisirender Syrup Um das *Amid* der Desoxalsäure zu erhalten, wurde trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Desoxalsäureäther geleitet; nach einigem Stehen bildete sich in der ammoniakalischen Lösung eine prachtvoll zinnoberrothe unkrystallinische Masse, die aus mehreren Körpern zu bestehen scheint, deren Studium aber noch nicht vollendet ist. Das *Ammoniumsalz* der Desoxalsäure $C_6H_5(NH_4)_3O_9 + H_2O$ aus dem Bariumsalz durch Behandeln mit Ammoncarbonat dargestellt, schiesst in farblosen, bis anderthalb Linien grossen Krystallen an, die leicht zersetzbar sind. Das *Bariumdesoxalat* wird erhalten durch Kochen einer wässrigen Lösung von Desoxalsäureäther mit überschüssigem Bariumhydrat; es bildet ein weisses unkrystallinisches Salz von der Formel $C_6H_4Ba_2O_9 + 3H_2O$. Das aus dem Ammonsalz mit Bleizucker dargestellte *Bleidesoxalat* ist ebenfalls ein weisses unkrystallinisches Salz von der Zusammensetzung $C_6H_4Pb_2O_9 + 2H_2O$. Das *Silberdesoxalat* $C_6H_4Ag_4O_9 + H_2O$ durch Zersetzen des Ammonsalzes mit Silbernitrat erhalten, wird, selbst im zerstreuten Tageslicht äusserst leicht zersetzt, indem sich, besonders im feuchten Zustand, das Silber wie bei der Reduction durch Aldehyd spiegelartig an den Gefässwandungen ablagert. Die Bildung der Desoxalsäure aus der Oxalsäure durch Wasserstoff lässt sich auf folgende Weise erklären: Zunächst wird Oxalsäure zu Glyoxylsäure desoxydirt, $\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + H_2 = \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_2O_3} + H_2O$. Aus der Glyoxylsäure, deren Aldehydnatur von Debus nachgewiesen ist, entsteht dann Desoxalsäure durch Zusammenlagerung von 3 Molecülen und Umwandlung der Aldehydgruppe CO.H in CH.OH durch Anlagerung von H: $3C_2H_2O_3 + H_2 = C_6H_8O_9$, woraus sich für die Desoxalsäure folgende Formel ergiebt:

(CO.OH) (CO.H(CH.OH.CO.OH)).(CH.OH).(CO.OH)

Für die isomere Desoxalsäure, die in der syrupförmigen Modification des Desoxalsäureäthers anzunehmen ist:

$(CO.OH)(CO.OH(CH_2.COOH))(CH.OH)(CO.OH)$

Die Desoxalsäure lässt sich als eine Dioxycitronensäure betrachten, indem sie in naher Beziehung zur Tricarballylsäure und Citronensäure steht.

Ein klares Licht auf die Verschiedenheit der Resultate Löwing's und des Verf. wirft ein saures Kaliumsalz, welches durch Zersetzung des Ammondesoxalats mit Kaliumcarbonat, Verdampfen des entstandenen Ammoncarbonates und Uebersättigen mit Essigsäure erhalten wurde. Es entspricht dieses schwer lösliche Kaliumsalz genau der Formel $C_5H_4K_2O_8 + H_2O$ und ist ganz dasselbe Salz, welches Löwig schon als desoxalsaures Kali beschrieben hat; allein es ist nicht Desoxalat; unter den angegebenen Umständen spaltet sich die Desoxalsäure in die Säure $C_5H_6O_8$ (Löwig's Desoxalsäure) und Dioxymethylen oder Essigsäure, wahrscheinlicher in letztere, indem keinerlei stechender Geruch bemerkt werden konnte und die Mutterlauge ein zerfliessliches Salz enthielt: $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$.

Der Umstand, dass dieses saure Kaliumsalz aus essigsaurer Lösung erhalten war, sowie Materialmangel hinderten den Verf. vorläufig, diese Gleichung vollständig zu begründen. Dadurch, dass Löwig diese Zersetzung der Desoxalsäure entging und er mit Ausnahme eines Bleisalzes seine Desoxalate aus dem sauren Kaliumsalz darstellte, sowie theilweise indirect auch die freie Säure, war er genöthigt, seine Analysen auf die Säure $C_5H_6O_8$ zu beziehen, welche Beziehung natürlich auch in den meisten Fällen völlig richtig ist; bei einem Bleisalz jedoch, welches Löwig aus dem Desoxaläther direct darstellte, war er, obgleich es aus essigsaurer Lösung erhalten ward. gezwungen, ein basisches Salz mit 7 Atomen Blei anzunehmen; es ist dieses Bleisalz aber nichts anderes als normales Bleidesoxalat, der Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ angehörend, was aus einer Vergleichung der Analysen Löwig's und des Verf. aufs Unzweideutigste erhellte. Eine weitere Unterstützung für diese Ansicht ist, dass die aus dem sauren Kaliumsalze dargestellte Säure $C_5H_6O_8$ duch Behandeln mit concentrirter Salzsäure sich nicht in Traubensäure überführen lässt, was nach Löwig unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure geschehen soll; nur aus dem Aether der Desoxalsäure gelang es Löwig Traubensäure zu erhalten, da in diesem nicht die Säure $C_5H_6O_8$ sondern $C_6H_8O_9$ enthalten ist, die, wie schon angeführt, leicht in Traubensäure und Glyoxylsäure sich spaltet. Die dabei auftretende Glyoxylsäure scheint übrigens schon Löwig erhalten zu haben, indem er aus den Mutterlaugen eine syrupförmige Säure erhielt, deren Silbersalz genau zu der Formel des Silberglyoxylats stimmt.

(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 974.)

Ueber Milchsäure-Anhydrid. Von J. Wislicenus. — Um sich behufs der Bestimmung ihres specifischen Volums, ganz reine und wasserfreie optische Fleischmilchsäure darzustellen, hielt er eine aus dem reinen Zinksalz abgeschiedene wässrige Säure Monate lang über Schwefelsäure im Vacuum und war bei wiederholter Filtrirung abgewogener Quantitäten überrascht, bei einem fünf Monate später als die erste Prüfung angestellter Versuch, zur Sättigung der Säure beträchtlich weniger Alkali aufwenden zu müssen, trotzdem dass dieselbe gegen früher an Volum und Gewicht wesentlich abgenommen hatte. Das Räthsel löste sich sofort durch eintretende Nachsäuerung, welche zu ihrer völligen Neutralisation noch eine sehr bedeutende Menge Alkali erforderte. Bei der Prüfung einer eben so behandelten Gährungsmilchsäure zeigte sich dasselbe Verhalten; ja es wurde schon an einer Probe bemerkt, welche längere Zeit im gewöhnlichen Exsiccator verweilt hatte. Aus den Ergebnissen der directen Filtrirung und der Stärke der Nachsäuerung lassen sich die Mengenverhältnisse von unveränderter Milchsäure und Anhydrid leicht berechnen, wenn man bedenkt, dass letzteres ein zusammengesetzter Aether und gleichzeitig einbasische Säure ist: $(CH_3).(C.HO.(CO.(CH.OH.)CH_3)COOH)$, also nach der Neutralisation bei Zersetzung mit Wasser noch ein Molecül Milchsäure liefert. Danach ergab sich die lange im Vacuum gehaltene optische Milchsäure als ein Gemenge

von 85 Proc. sogenanntem Anhydrid mit unveränderter Säure; die im Exsiccator gestandene Gährungsmilchsäure enthielt beziehungsweise 11,7 Proc. und 63 Proc., ausserdem noch Wasser. Die letzteren Verhältnisse stellten sich bei oft wiederholten Prüfungen anderer Präparate ausnahmslos heraus. Es geht also Milchsäure nicht nur nach vollkommener Entwässerung, sondern sogar schon ehe alles Wasser ausgetrieben ist, bei gewöhnlicher Temperatur in mit der Zeit wachsende Mengen von sog. Anhydrid über, wenn sie sich in einer trockenen Atmosphäre befindet.

(Deut. chem. G. Berlin. 1870, 980.)

Untersuchung der Fleischflüssigkeit von Phocaena communis. Von Dr. Oscar Jacobsen. — Wesentlich nach dem von Limpricht (diese Zeitschr. N. F. 1, 386) bei der Untersuchung der Fleischflüssigkeit des Pferdes angewandten Verfahren hat Verf. die Fleischflüssigkeit des Delphins, ausserdem auch die des Pferdes untersucht. Verf. fand in 10000 Theilen

	Kreatin	Sarkin	Xanthin	Inosit	Milchsäure	Tannin
Delphinfleisch:	6,10	1,05	Spuren	0,08	7,45	—
Pferdefleisch:	7,60	1,28	0,11	0,30	4,47	0,70

Bei einem andern Versuch erhielt Verf. aus 10000 Thln. Delphinfleisch 6,4 Thl. Kreatin. Kreatinin findet sich im Delphinfleisch höchstens in Spuren, aus 10 Kilogramm Pferdefleisch erhielt Verf. 0,2 Grm. Kreatininchlorzink. (Ann. Ch. Pharm. 157, 227.)

Untersuchung eines sehr dichten schwedischen Torfs. Von Dr. Oscar Jacobsen. — Der aus der Nähe von Hör in Schonen entnommene Torf war von gleichmässig braunschwarzer Farbe und stark harzglänzender Schnittfläche. Nur in Handstücken aus höher liegenden Schichten unterschied man Ueberreste der Torfmoose, in der untern Schicht waren fast nur noch einzelne grössere Holzstücke zu erkennen. Das sp. Gew. des dichteren, unteren, von Holzstücken befreiten Torfs war 1,07; er verlor bei 100° 11,5 Proc. Feuchtigkeit; der bei 100° getrocknete Torf enthielt: 5,02 Proc. Asche, 51,38 Kohlenstoff, 6,49 Wasserstoff, 1,68 Stickstoff und 35,43 Sauerstoff. Die Asche enthält: 1,50 Kali, 0,58 Natron, 20,75 Kalk, 1,42 Magnesia, 6,60 Thonerde, 17,34 Eisenoxyd, 1,55 Schwefelsäure, 0,67 Chlor, 6,50 lösliche Kieselsäure, 0,42 Phosphorsäure, 8,43 Kohlensäure, 33,50 Unlösliches (Sand) und Spuren von Mangan. — Verf. konnte aus dem Torf kein Paraffin ausziehen; vielmehr sind die Körper, welche durch Aether, durch Alkohol oder Benzol ausgezogen werden, sauerstoffhaltige Harze, die ganz mit den bereits von Mulder (Ann. Ch. Pharm. 32, 306) beschriebenen Torfharzen übereinstimmen. Benzol zieht etwas mehr Harz aus als Aether; das in Benzol lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche, durch Thierkohle nicht ganz zu entfärbende Harz (Mulder's Deltaharz) schmilzt nahe bei 70° und enthält 81,03 Proc. Kohlenstoff und 11,98 Proc. Wasserstoff. Aus dem heissen alkoholischen Auszug kann ein farbloses, bei 74—75°, nach wiederholtem Umkrystallisiren in mikroskopischen, sternförmig vereinten Nadeln anschiessendes Harz erhalten werden. — Auch in keinem von verschiedenen holsteinischen Torfen konnte Verf. Paraffin finden, sondern stets nur die genannten Torfharze. Verf. betrachtet dieses als eine Bestätigung der Mulder'schen Ansicht, dass die Torfharze wirkliche Producte der Torfbildung und nicht Pflanzenreste sind. Mit dieser Ansicht stimmt es auch überein, dass die oberen Torfschichten harzärmer sind als die untern; Verf. konnte aus letzteren mit Aether 3,26 Proc. Harz ausziehen, aus ersteren dagegen nur 2,5 bis 2,7 Proc.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 240.)

Ueber einen enormen Thongehalt einer menschlichen Lunge. Von E. von Gorup-Besanez. — Verf. fand in der Lunge eines Arbeiters aus einer Ultramarinfabrik eine bedeutende Menge von kieselsaurer Thonerde, Quarzsand und Eisenoxyd; 227 Grm. Lunge gaben 3,1935 kieselsaure Thonerde, 0,3298 Quarzsand und 0,329 Eisenoxyd. Von dem in der Lunge enthaltenen Thon waren aufschliessbar:

	durch Salzsäure	durch conc. Schwefelsäure
Thonerde	1,460 Grm.	0,1369 Grm.
Kieselerde	1,290 „	0,3066 „

Nimmt man das Totalgewicht beider Lungen zu 1500 Grm. an, so waren darin 29,86 Grm. Thon und Sand enthalten. Bei Behandlung der Lunge mit rauchender Salpetersäure blieb nach Zerstörung der organischen Substanz ein schwarzer Rückstand von sehr fein suspendirter Kohle. — Verf. fand ferner in der Lunge einer Arbeiterin in einer Fabrik, in welcher die zum Einlegen des feinen Blattgoldes bestimmten, durch Einreiben von Englischroth roth gefärbten Büchelchen von Fliesspapier gefertigt werden, einen sehr hohen Eisenoxydgehalt; 57 Grm. dieser Lunge enthielten 0,828 Grm. Eisenoxyd; das Gesammtgewicht beider Lungen wieder zu 1500 Grm. angenommen, waren demnach darin 21—22 Grm. Eisenoxyd enthalten.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 287.)

Beiträge zur Kenntniss der Cholsäure. Von E. von Gorup-Besanez. — 1. *Einwirkung von Phosphorchlorür auf Cholsäure.* Cholsäure löst sich in Phosphorchlorür unter schwacher Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure auf; nach Beendigung der Reaction scheidet Wasser aus dem Product eine weisse harzartige Masse aus, die zur Reinigung wiederholt mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgekocht, dann mehrmals in Sodalösung in der Wärme gelöst und durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Sowohl beim Auskochen mit Wasser als beim Auflösen in Sodalösnng entwickelt sich ein an Phosphorwasserstoff erinnernder Geruch. — Die gereinigte Substanz ist trocken ein weisses stäubendes, unkrystallinisches schwach bitterlich schmeckendes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether; beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie und verbrennt mit grünlicher Flamme unter Ausstossung dicker weisser Dämpfe und Zurücklassung einer sehr verbrennlichen, von Phosphorsäure stark sauer reagirender Kohle. Mit Zucker und Schwefelsäure giebt sie die Pettenkofer'sche Gallenreaction. Die Analysen gaben Zahlen, die der Formel $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$ annähernd entsprechen, wonach folgende Bildungsgleichung möglich erscheint:

$$3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$$

Gut characterisirte salzartige Verbindungen konnten nicht erhalten werden; die in Wasser löslichen Alkalisalze hinterlassen beim Verdunsten gelbe, harzige Rückstände; die Salze mit schweren Metallen sind amorphe Niederschläge und meist basische Salze.

Auch *Cholesterin* liefert mit Phosphorchlorür phosphorhaltige neutrale, schwer zu reinigende Körper, die in Wasser stärkmehlartig aufquellen.

2. *Bei Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydrat auf Cholsäure* sollen nach C. G. Lehmann (Handb. physolog. Ch. 1859, 69) Palmitinsäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure entstehen. Verf. konnte dagegen bei wiederholten Versuchen weder das Entstehen von Palmitinsäure noch das von Ameisensäure beobachten, vielmehr waren nur Propionsäure und Essigsäure nachzuweisen. Ein grosser Theil der Cholsäure geht bei der Operation in ein dem Dyslysin ähnliches Harz über.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 282.)

Eine vortheilhafte Darstellungsweise der Glycocholsäure. Von E. v. Gorup-Besanez. — Den von Strecker (Lehrb. 5. Aufl. 815 und

Ann. Ch. Pharm. 67, 14) und Hoppe-Seyler (Handbuch der physolpoischen und pathologisch-chemischen Analyse 3. Aufl. 159) angegebenen Darstellungsmethoden der Glycocholsäure zieht Verf. nachstehende Methode vor: Ochsengalle, wie sie aus der Blase kommt, wird im Wasserbad bis nahe zur Trockne verdunstet der Rückstand mit Weingeist von 90 Proc. extrahirt, der Alkohol verjagt, der nöthigenfalls mit Wasser noch verdünnte Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt, wobei sich der grösste Theil des Pigments an Kalk gebunden niederschlägt und filtrirt. Das erkaltete, meist nur schwach weingelb gefärbte Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung versetzt (jeder Ueberschuss ist zu vermeiden). Bei ruhigem Stehen scheidet sich dann in einigen Stunden die Glycocholsäure aus, in den Regel als ein die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringender Krystallbrei, zuweilen aber auch als dicke, ölige, zu Boden sinkende Masse, die sich erst nach mehreren Tagen oder Wochen in Krystalle von Glycocholsäure verwandelt Die krystallisirte Säure wird mit kaltem Wasser gewaschen, scharf ausgepresst, nochmals in viel Kalkwasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung gefällt. — Hoppe-Seyler krystallisirt die Säure um durch Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Verf., wie Strecker konnten die Säure niemals so krystallisirt, sondern stets nur als harzige Masse erhalten.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 286.)

Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure ist nicht Anatas. Von A. Knop. — Verf. hat die Versuche von G. Rose „über die Darstellung krystallisirter Körper vermittelst des Löthrohrs" (diese Zeitschr. N. F. 3,700) in grösserem Massstabe mit einem Perrot'schen Gasschmelzofen wiederholt. Mit diesem Ofen erhält man mit Leichtigkeit Tridymit gut krystallisirt, sowohl durch Schmelzen von Borax oder Phosphorsalz mit Silicaten als auch mit Kieselguhr. Titansäure wird aus Boraxschmelze leicht schön krystallisirt erhalten, theils in Combinationen ∞P. P., theils in langen feinen Prismen (Sagenitform) oder knieförmigen Zwillingen. — Aus Phosphorsalz krystallisirte Titansäure hält G. Rose für Anatas; Verf. findet dagegen, dass der fragliche Körper gar keine Titansäure ist, sondern vielmehr eine *Verbindung von Titansäure mit Phosphorsäure*, der Formel $3TiO_2 + PO_5$ entsprechend zusammengesetzt. Die Verbindung bildet bis zu $^1/_3$ Mm. lange, honiggelbe, durchsichtige Krystalle von glasartigem Diamantglanz; spec. Gew. = 2,9; Krystallsystem nach dem optischen Verhalten höchst wahrscheinlich rhombisch. — Verf. hält es für möglich, dass die von Wunder (Journ. pr. Ch. 1870, 206) unter analogen Verhältnissen dargestellten Krystalle von Zinn- und Zirkonsäure ebenfalls Phosphorsäureverbindungen sind. (Ann. Chem. Pharm. 157, 363.)

Zur Bestimmung von Traubenzucker neben Dextrin durch alkalische Kupferlösung. Von G. Rumpf und Ch. Heinzerling. — Es ist allgemein angenommen, dass Dextrin ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung sei, man hat Traubenzucker neben Dextrin immer einfach mit der Kupferlösung titrirt. Ob aber dabei das Dextrin nicht eine solche Umwandlung erleidet, dass es die Zuckerbestimmung beeinflusst, war bisher nicht berücksichtigt. Diese Frage suchten die Verf. zu beantworten. Sie fanden, dass weder durch anhaltendes Kochen einer wässrigen Lösung von Dextrin, noch durch Zusatz von freiem Alkali, noch durch Zusätze von Kupfervitriol bei dem Kochen Dextrin verändert wird; dass aber beim Kochen einer Dextrinlösung mit weinsauern Alkalien eine solche Veränderung herbeigeführt wird, dass die Dextrinlösung Kupferoxyd reducirt. Versetzt man eine Dextrinlösung mit Fehling'scher Kupferlösung und kocht anhaltend, so tritt diese Veränderung ein, es findet eine geringe Reaction

statt und es scheidet sich um so mehr Kupferoxydul ab, je länger man kocht. Die Menge des gefällten Kupferoxyduls ist aber auch bei längerem Kochen sehr unbedeutend. Der dadurch mögliche Fehler wird zu vernachlässigen sein, wenn man die Titration von dextrinhaltigen Zuckerlösungeu möglichst rasch vornimmt. Verf. schlagen deshalb vor, bei Gegenwart von Dextrin den Zuckergehalt einer Flüssigkeit zuerst annähernd und nachher durch eine zweite Titration möglichst schnell und endgültig zu bestimmen.
(Z. analyt. Chem. 1870. 358.)

Bestimmung des Zuckers nach den volumetr. Methoden von Fehling, Knapp und Gentele. Von E. Lenssen. — Verf. hat die drei üblichen Methoden der Zuckerbestimmung mit einander verglichen und mit allen gut übereinstimmende Resultate erhalten. Zur Erkennung des Reactionsendes bei der Methode von Knapp filtrirt er eine kleine Probe der Flüssigkeit ab, säuert mit Essigsäure an und prüft mit Schwefelwasserstoff. — Bei der Titration von dunkelen Säften ist die Gentele'sche Probe am wenigsten brauchbar. Man kann solche Färbung zweckmässig durch einige Tropfen Chlornatron beseitigen. — Die Angabe, dass Gentele's Methode neben Dextrin und anderen Zersetzungsproducten von Stärke oder Zucker genauer als die andere Probe zu bestimmen erlaube, fand Verf. nicht bestätigt. (Z. analyt. Chem. 1870. 453.)

Ueber gewisse Ursachen der Krystallverschiedenheiten des kohlensauren Kalks. Von H. Credner. — Durch eingehende Versuche, die wir hier nicht näher schildern können, kam der Verf. zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen:

1. Gewisse Zusätze zu den Mineralsolutionen beeinflussen die Krystallgestalt und den Flächenreichthum der resultirenden Mineralindividuen. — 2. Einer und derselben Mineralsubstanz kann durch gewisse Zusätze zu ihrer Lösung der Impuls zur Bildung ganz verschiedener Mineralspecies gegeben werden. — 3. Kohlensaurer Kalk, der aus kalter reiner Lösung von doppelt kohlensaurem Kalke, falls diese nicht zu verdünnt ist, als Kalkspath krystallisirt, nimmt in Folge geringer Zusätze von kohlensaurem Blei, schwefelsaurem Kalke oder kohlensaurem Strontian zum Theil die Gestalt des Aragonit an. — 4. Die Verschiedenheit der Temperatur und der Concentration der Lösung sind demnach nicht die einzigen Ursachen der Dimorphie des kohlensauren Kalkes.
(J. pr. Chemie 2, 292.)

Verbindungen des Nicotins mit Zink- und Cadmiumchlorid. Von Dr. H. Vohl. — Eine weingeistige Lösung von Zinkchlorid erzeugt in einer Auflösung von Nicotin in Alkohol einen Niederschlag. Löst man diesen in Salzsäure auf und vermischt von vornherein die Zinkchloridlösung miteiner salzsauern Lösung von Nicotin, so bekommt man eine Verbindung, die in stark glänzenden Tafeln und Säulen anschiesst. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser, schwer in 80 Proc. Weingeist löslich. Absoluter Alkohol und Aether lösen die Verbindung fast nicht. Die Krystalle riechen schwach nach Nicotin, sie sind farblos, ihre Lösung reagirt schwach sauer. Ueber Schwefelsäure verlieren sie alles Krystallwasser, bei 100° geht schon etwas Nicotin verloren. Die Analyse führte zu der Formel $(C_{10}H_7N + ClH) + ZnCl + 4HO$. — Das Cadmiumchlorid verhält sich ähnlich zu Nicotinlösungen, die Krystalle der Zusammensetzung $(C_{10}H_7N. + HCl) + (CdCl + 3HO$ färben sich an der Luft aufbewahrt allmälig rothbraun. (J. pr. Chem. 2, 331.)

Zur Analyse der Chromgrüne. Von E. Bohlig. — Verf. beobachtete, dass auch geglühtes Chromoxyd bei Gegenwart von siedendem Wasser mit Chamäleonlösung sich umsetzt nach der Gleichung: $Cr_2O_3 + 2KMnO_4 = K_2Cr_2O_7 + 2MnO_2$. Man übergiesst also ein zu untersuchendes Chromgrün mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt nun so lange Kaliumpermanganat zu bis die Flüssigkeit roth erscheint. Das suspendirte Manganperoxyd kann das Erkennen der Endreaction ebensowohl verhindern als auch die rothe Farbe des sauern chromsauern Salzes. Man lässt deshalb gegen Ende der Reaction absitzen, verdünnt stark und titrirt in der nun gelb gefärbten Lösung fertig. (Z. analyt. Chem. 1870. 357.)

Ueber Anthraflavinsäure. Von Edward Schunck. — Der Verf. hat ein Nebenproduct von der künstlichen Darstellung des Alizarins aus Anthracen näher untersucht. Dasselbe gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften fast vollständig dem vor Kurzem von Liebermann (Berl. Ber. 4, 108,) beschriebenn Monooxyanthrachinon und liefert wie dieses mit schmelzendem Kalihydrat Alizarin. Wenn somit die Identität beider Körper kaum zweifelhaft sein kann, so stellt der Verfasser doch für sein Product, welches er *Anthraflavinsäure* nennt, die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ auf und versucht vergebens sich Rechenschaft davon zu geben, wie das Anthracen mit C_{14} eine Verbindung mit C_{15} liefern kann.
(Chem. News 23, 157.)

Ueber die Destillation und den Siedepunct des Glycerins. Von Thomas Bolas. — Der Verf. findet, dass der Siedepunct des Glycerins unter einem Druck von 12,5 Millimeter bei 179°,5, unter einem Druck von 50 Millim. bei ungefähr 210° liegt. In beiden Fällen destillirt das Glycerin vollständig unzersetzt. (Chem. Soc. J. 9,84).

Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel. Von E. Fleischer. — Die vom Verf vorgeschlagene Methode zur quantitativen Bestimmung von Kobalt und Nickel neben einander stützt sich auf das Verhalten der Sesquioxyde der beiden Metalle gegen Ammoniak. Die saure Lösung, welche beide Metalle enthält, wird mit Bleichnatron und Aetzkali im Ueberschuss versetzt und zum Sieden ersitzt. Beide Metalle fallen als Sesquioxyde vollständig nieder. Nach gehörigem Auswaschen wird das Gemisch mit Ammoniak erhitzt. Dadurch bleibt das Kobaltsesquioxyd unverändert, das Nickelsesquioxyd aber wird zu Oxyd reducirt und geht zum grössten Theil in Lösung. Der Rückstand ist nicht frei von Nickel, enthält aber keine Spur von Nickelsesquioxyd, sondern nur Nickeloxyd. Das unveränderte Kobaltsesquioxyd kann man nun nicht mit Eisenoxydulsalz reduciren. Man wendet zu demselben ein bestimmtes Volum einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalte an und titrirt den Ueberschuss zurück. In einer andern Probe werden in derselben Weise Kobalt und Nickel zusammen titrirt, man kann also die Menge von beiden berechnen. — Diese Methode ist brauchbar bei Gegenwart von Zink, Eisen, Chrom, Cadmium, Zinn, Aluminium und den Erdmetallen. Mangan fällt man vorher aus essigsaurer Lösung durch Bleichnatron. — Man kann auch durch Zusatz von Cyankalium vor dem Versetzen der Lösung mit Bleichnatron das Nickel ganz kobaltfrei ausfällen und in einer zweiten Portion nach der obigen Methode das Kobalt bestimmen.
(J. pr. Chem. N. F. 2, 48.)

Zur Warnung. Von E. von Gorup-Besanez. — Als ein Practicant in des Verf.'s Laboratorium etwa 10 Tropfen Nitroglycerin in einem schmiedeeisernen Sandbadkesselchen durch eine untergestellte grosse Gasflamme *rasch* erhitzte, erfolgte zuerst prasselndes Geräusch, gleich darauf eine furchtbare Detonation. Sämmtliche 46 Fensterscheiben des geschlossenen Arbeitraumes, in welchem der Versuch angestellt wurde, waren zertrümmert; kaum fand sich ein grösseres Stück Glasscherben vor wie eine Erbse. Das eiserne Kesselchen war zerrissen, ein Theil desselben durch die Fenster des benachbarten Arbeitsraumes förmlich geschossen und einige Fuss davonliegend, der andere Theil dütenförmig zusammengedreht; der eiserne starke Träger des Bunsen'schen Lampenstatifs war rechtwinklig abgebogen und zur Hälfte scharf durchgeschnitten; der obere Theil des Bunsen'schen Brenners zerrissen und wie ein Strohhalm ausgefalzt.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 289.)

Ueber die Einwirkung von Salzen auf Weingeist. Von K. Kraut. — Verf. hat früher schon beobachtet, dass Zinkacetat von Weingeist unter Bildung von Essigäther und Zinkhydrat zerlegt wird. Verf. theilt Versuche über die Abhängigkeit dieser Zersetzung von Temperatur, Dauer der Einwirkung und Menge der wirkenden Substanzen mit.

1. *Versuche mit Zinkacetat;* das Salz war durch zweijähriges Stehen neben Vitriolöl entwässert und löste sich ohne Rückstand im Wasser, was bei dem in höherer Temperatur getrockneten Salz nicht der Fall ist; der Alkohol war absoluter.

a. Bei gewöhnlicher Temperatur werden bei 7½—monatlicher Einwirkung von 1 Aeq. Zinkacetat auf 25 Aeq. Weingeist nur gegen 8 Proc. des Acetats zersetzt.

b. Die Einwirkung ist bei 100° weit rascher, wird durch noch höhere Temperatur noch mehr beschleunigt, wie folgende Versuche zeigen:

Zinkacetat	Weingeist	Dauer des Erhitzens in Stunden	Temperatur	Ausgeschiedenes Zink in Procenten des angewandten.
1	10	10	100°	64,75
1	10	10	200—220°	97,1

c. Erhizt man 1 Aeq. Zinkacetat mit 10 Aeq. Weingeist auf 100°, so werden ausgeschieden in

5	10	15	30	50	Stunden
52,2	64,75	77,4	90,2	93,5	Proc. Zink

d. Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Aeq. Zinkacetat auf 100° mit

1	2	5	10	20	Aeq. Weingeist werden
18	26,6	49,5	64,75	74,3	Proc. Zink

abgeschieden.

2. Beim Erhitzen von 1 Aeq. *Zinkvalerat* (neben Schwefelsäure getrocknet und ohne Rückstand in Weingeist löslich) mit 10 Aeq. Weingeist auf 100° beträgt die Menge des ausgeschiedenen Zinks in ungefähr

10	20	30	50	Stunden
36,4	61,1	71,2	78,9	Proc.
37,8	62,4	71,8	79,6	Proc.

3. Bei 10stündigem Erhitzen von noch Krystallwasser enthaltendem *ameisensaurem Zink* mit 10 Aeq. Weingeist wurden 16 Proc. Zink abgeschieden und Ameisenäther gebildet. Bei 10stündigem Erhitzen derselben Mischung auf 200° wurden 91,6 Procent abgeschieden, gleichzeitig wurde Gas frei, bestehend aus Wassnrstoff und Kohlensäure im Gewichtsverhältniss von 1 : 21,8. Ameisensäure wurde also geradeauf in Wasserstoff und Kohlensäure zerlegt. Wässrige Ameisensäurezersetzt sich bei 200° nicht.

4. Bei 7stündigem Erhitzen von *essigsaurem Amoniak* mit Weingeist auf 100° trat der Geruch nach Essigäther deutlich auf; bei *essigsaurem Natrium* war unter gleichen Umständen keine Einwirkung bemerkbar. Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Aeq. Weingeist auf 100° wurden nur weniger

Procente des Salzes zersetzt, aus einem Gemisch von 1 Aeq. des Salzes und 10 Aeq. Weingeist bei 15stündigem Erhitzen auf 200—220° 25,4 Proc. Magnesium abgeschieden. — Beim Erhitzen von 1 Aeq. *essigsaurem Quecksilberoxydul* mit 10 Aeq. Weingeist trat bei 100° keine, bei 130° kaum merkbare Zersetzung ein; bei 15stündigem Erhitzen auf 200—220° wurde viel Metall ausgeschieden, Aldehyd, Essigäther, freie Essigsäure, aber keine Flüssigkeit von höherem Siedepunct gebildet. — Bei 28stündigem Erhitzen von 2 Grm. *Silberacetat* mit 20 Cc. Weingeist auf 100° bildeten sich gegen 5 Proc. Essigäther, daneben auch Aldehyd und metallisches Silber. — Bei 7stündigem Erhitzen von *Milchsäureäther* mit *Zinkacetat* auf 100° fand keine Einwirkung statt; bei 160° entstanden Essigäther und Zinklactat.

(Ann. Chem. Pharm. 157, 323.)

Ein Zink-Calciumdoppelsalz der Aethylenmilchsäure als Mittel zur Reindarstellung dieser Säure. Von W. Heintz. — Mischt man concentrirte Lösungen annähernd äquivalenter Mengen von äthylenmilchsaurem Calcium und äthylenmilchsaurem Zink, so scheidet sich je nach dem Grade der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit ein krystallinisches *Zink-Calcium-Doppelsalz* $(C_3H_5O_3)_2Zn + (C_3H_5O_3)_2Ca$ aus. Deutliche Krystalle erhält man, wenn man den Niederschlag in möglichst wenig Wasser heiss löst und die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt. Die stets nur kleinen Krystalle lösen sich in 11,5 Th. Wasser von 16°, nur wenig mehr in kochendem Wasser, durchaus nicht in Alkohol und Aether Beim Erhitzen entwickeln sie anfangs stechend sauer riechende weisse Dämpfe, dann brennbare Gase, während sich Kohle ausscheidet. — Aethylenmilchsäure kann durch Ueberführung in dieses Salz und Wiederabscheidung aus demselben gereinigt werden; Verf. hat so aus unreinem äthylenmilchsaurem Calcium, welches weder aus wässriger noch aus alkoholischer Lösung zur Krystallisation zu bringen war, grosse Mengen der reinen Säure gewonnen. — Geringe Mengen des nämlichen Salzes beobachtete Verf. bei Versuchen über die Zersetzung der Aethylenjodpropionsäure durch Kalkmilch und Umwandlung des entstehenden Calciumsalzes in Zinksalz. Auch Socoloff (diese Zeitschr. N. F. 5, 423) erhielt bei Zersetzung der Aethylenjodpropionsäure durch Silberoxyd und Umwandlung der entstandenen Säure in Zinksalz kleine Mengen eines schwerer löslichen Zinksalzes, die er für hydracrylsaures Zink ansah; Verf. vermuthet, dass auch dieses Salz das beschriebene Zink-Calciumdoppelsalz gewesen sei.

(Ann. Ch. Pharm. 157, 291.)

Ueber die Fettsäuren des ungarischen Weinfuselöls und einige Caprinsäurederivate. Von Dr. Ferdinand Grimm. — Das aus einer Weinsteinfabrik in Pest stammende Weinfuselöl hatte eine dunkel-weingelbe Farbe, einen intensiven, ekelerregenden Geruch und bei 20° ein spec. Gew. von 0,85. Die flüchtigen Fettsäuren desselben bestehen hauptsächlich aus Caprinsäure und wenig Caprylsäure, während keine merklichen Mengen von Oenanthylsäure und Pelargonsäure aufgefunden werden konnten. Verf. hat hauptsächlich die Caprinsäure untersucht; von der Caprylsäure wurde dieselbe durch wiederholte fractionirte Destillation getrennt, schliesslich zur völligen Reinigung zuerst bei niedriger, dann bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt abgepresst. — Die reine Caprinsäure schmilzt bei 30°, beginnt bei 29,5° wieder zu erstarren, siedet bei 268—280°. — *Caprinsaures Methyl* ist eine bei 223—224° siedende, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. — *Caprinsaures Amyl* ist ebenfalls leichter als Wasser und darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht sehr schwach, siedet unter partieller Zersetzung zwischen 275 u. 290°. Dieser Aether ist in den zusammengesetzten Aethern des Weinfuselöls in reichlicher Menge ent-

halten.[1]) — Das bei Destillation von caprinsaurem Calcium entstehende *Caprinon* $C_{19}H_{38}O$ bildet perlmutterglänzende, sich wie Cholesterin anfühlende Blättchen, unlöslich in Wasser löslich in Aether und in kochendem Alkohol, schmilzt bei 58°, erstarrt bei 56°, lässt sich fast ohne Zersetzung destilliren, verbrennt bei raschem Erhitzen an der Luft mit stark leuchtender russender Flamme. Verdünnte Salpetersäure, sowie ein Oxydationsgemisch von 8 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Wasser wirken selbst bei Siedehitze kaum auf Caprinon ein; concentrirte Salpetersäure bildet neben andern Producten Caprinsäure, vielleicht auch Caprylsäure. — *Caprinylchlorür* scheint nicht unzersetzt flüchtig zu sein und ist daher bei Versuchen zur Darstellung nicht rein erhalten worden.

(Ann. Chem. Pharm. 157, 264.)

Ueber die Bildung von Krystallen in der Borax- und Phosphorsalzperle. Von Gustav Wunder. — Die Beobachtungen von G. Rose, Emerson und Sorby über die Bildung von Krystallen und Körpern, die in Borax oder Phosphorsalzperlen gelöst sind, sucht Verf. in der Weise zu ergänzen, dass sie zur Erkennung dieser Körper benutzt werden können. Während man früher diese Perlen nur benutzen konnte zur Erkennung von Substanzen, welche ihnen eine bestimmte Färbung ertheilten, wird es jetzt mit Zuhülfenahme des Mikroskopes möglich, auch nichtfärbende Körper an ihrer Krystallform zu erkennen. — Nur wenige Körper erstarren beim Erkalten so glasig amorph wie das metaphosphorsaure Natron und der Borax, die meisten bilden Krystalle. Wenn aber Gemische von amorph und krystallinisch erstarrenden Körpern aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen, so kann die Krystallbildung der letzteren wesentlich durch die ersteren erschwert werden, namentlich bei zu rascher Abkühlung werden die Molecüle der krystallinischen Substanz sich nicht zu ausgebildeten Krystallindividuen vereinigen können, die Perle wird milchig getrübt. Hält man aber die Perle längere Zeit bei der Temperatur, bei der die Abscheidung der Krystalle eintritt, so müssen dieselben so deutlich werden, dass ihre Form unter dem Mikroskope su erkennen ist. Die mit dem zu prüfenden Körper versetzte Perle wird man also zunächst bei hoher Temperatur klar blasen, dann aber längere Zeit einer niederen Temperatur aussetzen bis die gewünschte Krystallbildung eingetreten ist. Je mehr von dem krystallisirenden Körper in die Perle gebracht ist, je länger man die Perle nachher der niederen Temperatur aussetzt, um so mehr Krystalle werden sich bilden, um so schneller werden die Krystalle auftreten. Man darf daher, um keine zu trübe Perle zu bekommen, nie eine zu starke Sättigung der Perle anwenden und muss nur so lange nachher erhitzen, bis eben eine Trübung beginnt, man wird dann unter dem Mikroskop die Krystalle beobachten können. Welche Temperatur man zur Krystallbildung benutzt, das hängt von der Natur der krystallisirenden Verbindung und von dem Mengeverhältnisse ab, indem die amorph und krystallinisch erstarrenden Körper mit einander gemischt sind. Man trifft die Temperatur leicht empirisch, wenn man die klar geblasene Perle von der heissesten Stelle der Löthrohrflamme allmälig in kältere Theile der Flamme bringt und sie dabei scharf beobachtet. Auch kann oft ein wiederholtes Ein- und Ausführen der Perle in den Saum einer nicht russenden Gasflamme genügen. Schwach gesättigte Perlen erstarren immer glasig. Man kann sie zur Krystallisation bringen, wenn man durch starkes Erhitzen einen Theil der amorphen Salze verdampft. Je nach der Temperatur bei der man krystallisiren lässt, können verschiedene Krystalle sich bilden. Manche Körper

---

1) Nach einer von v. Gorup-Besanez beigefügten Notiz konnte aus der in 30 Kilo Fuselöl enthaltenen Menge dieser Aether weder Propyl- noch Butylalkohol abgeschieden werden.

(z. B. Titansäure) sind dimorph, bei anderen (z. B. Thonerde) können die Körper selbst oder Salze derselben mit Phosphor oder Borsäure sich bilden. — Die Perlen wendet Wunder kreisrund an. Das Oehr erzeugt er am Platindraht durch Umlegen von einem etwa 3 Mm. dicken Glasstab. Die Dicke der Perle darf 1—1,5 Mm. nicht übersteigen, weil sich sonst der Rand nicht unter dem Mikroskop beobachten lässt. Man kann nach Rose's Vorschlage eine dickere Perle durch Pressen auf die angegebene Dicke reduciren, aber Verf. zieht vor, von vorn herein eine flache Perle zu blasen, bei dem Pressen wird die Oberfläche leicht wellenförmig. 80—100fache Vergrösserung genügt bei der mikroskopischen Prüfung der entstandenen Krystalle. — Die Krystallgebilde, die sich in den Perlen gebildet hatten, hat Verf. meist mikroskopisch photographirt, aus anderen wurden die charakteristischen Formen direct gezeichnet. Wenn man Metalloxyde in die Perlen bringt, so werden diese natürlich eine bestimmte Menge der Säure neutralisiren, es bleiben Verbindungen von Borsäure und Phosphorsäure mit mehr Natron zurück, als die glasigen Massen sie zuerst enthielten. Diese basischeren Salze bilden nun ebenfalls Krystalle. Sie wurden zuerst von dem Verf. untersucht. Neben bekannten Formen sind dann leicht die anderen zu erkennen. Durch Zusatz von wenig Borsäure oder Phosphorsäure sind diese Krystalle leicht zu beseitigen, die anderen bleiben dadurch in der Regel unverändert. — Ohne die Zeichnungen des Verf. hier abzudrucken können wir nicht auf eine genaue Beschreibung seiner Beobachtungen eingehen. Indem wir in dieser Beziehung auf das Original verweisen, müssen wir uns damit begnügen, anzugeben, welche Krystallbildungen er beobachtet hat: 1. Boraxperle mit kohlensaurem Natron (Krystalle von $Na_2O.Bo_2O_3$). 2. Phosphorsalzperle mit kohlensaurem Natron. 3. Boraxperle mit Magnesiasalzen flüchtiger Säuren. 4. Phosphorsalzperle mit Magnesiasalzen flüchtiger Säuren. 5. Bosaxperle mit Magnesiasalzen flüchtiger Säuren und phosphorsaurem Natron. 6. Borax mit Serpentin. 7. Borax mit Barytsalz flüchtiger Säuren. (Borsaurer Baryt und Doppelsalze von borsaurem Baryt und borsaurem Natron). 8. Borax mit schwefelsaurem Baryt. 9. Phosphors. mit Barytsalz flüchtiger Säuren. 10. Borax mis Barytsalz flüchtiger Säuren und wenig phosphorsaurem Natron. 11. Perle aus einem Gemisch von Borax und Phosphors. mit Barytsalz flüchtiger Säuren. 12. Phosphors. mit Barytsalz flüchtiger Säuren und wenig phorphorsaurem Natron. 13. Phosphors. mit schwefelsaurem Kalk. 14. Borax mit kohlensaurem Baryt. 15.—16. Borax mit Kalksalz flüchtiger Säuren. 17. Borax mit wolframsaurem Baryt. 18. Borax mit phosphorsaurem Kalk. 19. Borax mit Strontiansalz flüchtiger Säuren, 20. ebenso. 21. Phosphors. mit Strontionsalz flüchtiger Säuren. 22. Borax mit Beryllsalz mit flüchtiger Säure. 23. Phosphorsäure mit Beryllsalz mit flüchtiger Säure. 24. Borax mit Beryllsalz flüchtiger Säure und phosphorsaurem Natron. 25. Borax mit Thonerde. 26. Phosphors. mit Thonerde. 27. 28. 29. Borax mit Zirkonerde. 30. Phosphorsäure mit Zirkonerde 31. Barax mit Wolframsäure. 32. und 33. Borax mit Ceroxyd. 34. Borax mit Dolomit. 35. Borax mit Dolomit und Kalk. 36. Borax mit Dolomit und Magnesia.

Verf. hält seine Arbeit für noch nicht abgeschlossen. Er will nur anregen zu weiteren Untersuchungen. Namentlich die Einwirkung von ververschiedenen gleichzeitig vorhandenen Metalloxyden auf die Krystallbildung lässt vor der Hand die Art der Untersuchung etwas unsicher erscheinen. Die Anwesenheit vieler Körper ist durch die geschilderten Krystalle zu erkennen; die Abwesenheit eines Körpers ist aber durch das Fehlen seiner charakteristischen Krystalle nicht immer bewiesen.

(J. pr. Chem. N. F. 1, 452.)

Ueber die Säuren der Samen der gelben Lupinen (Lupinus luteus). Von H. Ritthausen. — Bei der Untersuchung des Proteïnkörpers in den Samen der gelben Lupine machte der Verf. die

Beobachtung, dass diese Samen sehr sauer sind. Er hat nun diese Säuren näher untersucht. Nachdem das Conglutin durch Essigsäure gefällt war, wurde die Lösung stark eingedampft und mit Bleizucker gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die so frei gewordenen Säuren an Kalk gebunden. Die Kalksalze wurden zunächst wiederholt mit Wasser ausgekocht, die Lösung von überschüssigem Kalk und Kohlensäure befreit und dann eingedampft. Man erhielt so eine Krystallisation von *äpfelsaurem* Kalk. Der in Wasser leicht lösliche Theil des Gemisches der Kalksalze wurde mit Essigsäure behandelt um die Phosphate zu entfernen. Der auch in Essigsäure nicht lösliche Theil war *oxalsaurer* Kalk. Die essigsaure Lösung gab mit Bleizucker noch ein krystallinisches Bleisalz, das als *apfelsaures* Blei erkannt wurde. Es gelang nun dem Verf. aus den Salzen die Säuren abzuscheiden. Die Aepfelsäure war vollständig unwirksam auf den polarisirten Lichtstrahl. — In dem Samen sind die Säuren nicht an Kalk gebunden. Erst bei der Behandlung mit Wasser treten unter dem Mikroskop in Schnitten der Samen Krystalle von den Kalksalzen auf; wendet man andere Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, an, werden solche Krystalle nicht beobachtet. Offenbar also wieken die beiden Säuren bei Gegenwart von Wasser auf den phosphorsauren Kalk ein. (J. pr. Chem. N. F. 2, 339.)

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium. Von A. Deus. — Für die Titration von Zink mit Schwefelnatrium sind eine grosse Reihe von Reagentien zur Erkennung des Endes der Reaction angegeben. Verf. hat diese Indicatoren mit einander in ihrer Empfindlichkeit verglichen. Kupfervitriol, Bleiacetat, Bleiacetat und Kalium-Natrium-Tartrat mit Natronlauge, Eisenchlorid, Eisenvitriol, Nickelchlorür und Kobaltchlorür wurden in der Weise angewandt, dass man Papierstreifen mit den Salzlösungen tränkte und dann von der mit Schwefelnatrium versetzten Lösung einen Tropfen auf dasselbe brachte. Von allen diesen Salzen fand der Verf. allein geeignet das Kobaltchlorür, bei den übrigen Salzen fand entweder schon durch das noch nicht vollständig gefällte Schwefelzink die Bildung von dunkelen Schwefelmetallen statt, oder es musste ein zu grosser Ueberschuss von Schwefelnatrium angewendet werden, um eine deutliche Schwarzfärbung zu erhalten. Deus bereitet das Kobaltpapier in folgender Weise. Eine Lösung von Kobaltchlorür, die in 100 Cc. 0,35 Grm. CoO enthält, bringt man in eine Porzellanschale und zieht durch diese Lösung Papierstreifen von $2^1/_2$" Breite und 10—12" Länge. Das so getränkte Papier wird getrocknet. Wird es dabei durch die Anwendung von hoher Temperatur blau, so lässt man es an der Luft liegen bis es weiss geworden ist. — Die mit solchem Papier als Indicator ausgeführten Analysen ergaben Resultate, die auf 0,1 Proc. mit einander übereinstimmten. (Z. analyt. Chem. 1870, 465.)

Ein Mittel oxalsauren Kalk rasch absitzen und filtrirbar zu machen. Von Dr. F. Muck. Verf. schlägt vor, der mit Ammoniakoxalat zu fällenden Calciumlösung eine kleine Quantität Alaun zuzusetzen. Die Thonerde, welche dann durch das Ammoniak mit gefällt wird, hüllt das Calciumoxalat so ein, dass es sich leicht absetzt und leicht filtriren lässt, ohne dass das Filtrat trübe wird. Es reicht schon aus auf 100 Th. in Lösung befindlichen Kalk 1 Th. Thonerde anzuwenden. Man benutzt natürlich ein bekanntes Volum einer Alaunlösung von bestimmtem Gehalte, kocht nachher bis zum vollständigen Austreiben des Ammoniaks, also bis zur vollständigen Fällung der Thonerde und zieht von dem Gewichte des geglühten Niederschlags das der Thonerde ab. Eisenoxydsalze sind nicht statt der Thonerdesalze zu benutzen. (Z. analyt. Chem. 1870. 451.)

Oxydation der Albuimnate zu Harnstoff. Von O. Loew. — Die von Béchamp in neuerer Zeit gemachte Angabe, dass Albuminate durch Kaliumpermanganat ohne Zusatz von Schwefelsäure zu Harnstoff oxydirt würden, ist nach Verf. nicht richtig. Er glaubt, dass Béchamp schliesslich aus alkoholischer Lösung nur Spuren von Bariumacetat in Krystallen erhalten habe. Die Vorschrift von Béchamp kann schon deshalb ;nicht zu dem angegebenen Resultate führen, weil Harnstoff, wenn auch langsam, selbst von Kaliumpermanganat in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerlegt wird.

(J. pract. Chem. 2, 289.)

Ueber die Löslichkeit des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in aetzenden Alkalien. Von O. Loew. — Nicht nur Kupferoxydhydrat, sondern auch das schwarze Kupferoxyd löst sich is concentrirten Lösungen von ätzenden Alkalien auf. Concentrirte Natronlauge färbt sich beim längeren Erhitzen mit wasserfreiem Kupferoxyd tief blau und die Lösung enthält auf 30 Atome Natron 1 At. Kupferoxyd. Bei starker Verdünnung mit Wasser, beim Schütteln mit Alkohol und beim Neutralisiren mit Essigsäure fällt aus der Lösung sofort schwarzes Kupferoxyd ohne vorübergehende Hydratbildung. Eine solche Lösung von Kupferoxyd in Natronlauge scheidet bei längerem Stehen ein hellblaues Pulver ab, das gleiche Aequivalente Natron und Kupferoxyd enthält. — Eine Schmelze von Kupferoxyd mit überschüssigem festen Kali löst sich in wenig Wasser mit blauer Farbe. — Auch Eisenoxyd mit Kali zusammengeschmolzen giebt beim Digeriren mit sehr concentrirter Essigsäure eine Lösung, in der durch Verdünnen mit viel Wasser ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht.

(Z. analyt. Chem. 1870, 463.)

Rosolsäure als Indicator bei der Pettenkofer'schen Kohlensäurebestimmung. Von E. Schulze und M. Märcker. — Statt der von F. Schulze vorgeschlagenen Curcuma-Tinctur, statt der von Gottlieb angewendten Lackmuslösung wenden die Verf. als Zusatz zu dem mit Oxalsäure zu titrirenden Barytwasser Rosolsäure an. 1½ Theile Phenol, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Schwefelsäure werden mit einander gemischt auf 140 bis 150° erwärmt. Die entstandene Säure wird in Alkohol gelöst und mit Kalilauge vorsichtig neutralisirt. Dem Barytwasser werden nun bei der Titration einige Tropfen dieser Tinctur zugesetzt. Die purpurrothe Farbe wird durch den geringsten Säureüberschuss gelb gefärbt. Die Farbenreaction ist so lebhaft, dass die Rosolsäure der Curcuma und dem Lackmus vorzuziehen ist. — Kubel hat früher die Rosolsäure vorgeschlagen zur Titration der Schwefelsäure bei Stickstoffbestimmungen. Diese Verwendung empfehlen die Verf. nicht, da die Schwefelsäure bei dieser Gelegenheit oft so gefärbt wird, dass eine Farbenveränderung sehr schwer zu erkennen ist.

(Z. analyt. Chem. 1870, 334.)

Ueber die Wirkung des Druckes auf die Absorption von Gasen durch Kohle. Von John Hunter. — Der Verf. hat Versuche mit Ammoniak, Kohlensäure und Cyan gemacht und gefunden dass die Absorption mit dem Drucke wächst und dass dieselbe Veränderung im Drucke bei den verschiedenen Gasen ungefähr die gleiche Zunahme der absorbirten Gasmenge bewirkt. (Chem. Soc. J. 9,76).

Ueber die Existenz und die Bildung von Salzen des Stickoxydes.

Von Edward Divers.

(Chem. News 23, 206.)

Schönbein fand, dass salpetersaure Alkalien in ihrer Lösung durch Natrium zu salpetrigsauren reducirt werden. Diese Umwandlung lässt sich sehr leicht durch Natriumamalgam ausführen, all in sobald das salpetrigsaure Salz sich gebildet hat, wird es auch durch die Einwirkung von mehr Natrium weiter reducirt. Es findet rein Aufbrausen statt und es entweicht reines Stickoxyd. Wird überschüssiges Amalgam nach und nach zu der Lösung gesetzt und die Einwirkung durch Abkühlung des Gefässes mittelst eines Stromes kalten Wassers gemässigt, so wird das Aufbrausen erst dann lebhaft, wenn die Menge des Natriums nahezu zwei Atome auf ein Mol. salpetersaures Salz beträgt. Wenn 4 Atome Natrium von der Lösung oxydirt sind, ist ein weiterer Zusatz ohne Wirkung. Die sehr alkalische Flüssigkeit, welche so entsteht, enthält ein neues Salz des Stickoxyds, jedoch nur in verhältnissmässig sehr geringer Menge. Nach dem Neutralisiren mit Essigsäure giebt es mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, der durch Waschen von der Mutterlauge befreit, in Wasser fast so unlöslich wie Chlorsilber ist, denn Wasser durch denselben filtrirt, trübt sich auf Zusatz von Salzsäure nicht sofort. Er ist unter 100° ganz beständig und kann mit heissem Wasser ohne Veränderung gewaschen werden. Auch am Lichte, in einer reinen Atmosphäre und selbst in Berührung mit Papier verändert er sich nicht. In Essigsäure ist er nur sehr wenig löslich und man kann deshalb die ursprüngliche alkalische Lösung ohne Gefahr mit Essigsäure übersättigen, bevor man Silberlösung zusetzt. In Ammoniak und kohlensaurem Ammon löst er sich und kann aus dieser Lösung durch Essigsäure, oder durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure oder durch Verflüchtigung des Ammoniaks wieder abgeschieden werden. Auch in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure löst er sich ohne sofortige Zersetzung, denn er kann aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon oder durch Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium oder Natronlauge, worin er unlöslich ist, wieder ausgefällt werden. Concentrirte Salpersäure oxydirt ihn sofort unter Entwicklung reichlicher rother Dämpfe. Mässig verdünnte Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure zersetzen ihn unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure. Auch lösliche Chloride und Schwefelwasserstoff zersetzen ihn. Wenn der Niederschlag aus der ursprünglichen Lösung gefällt wird, ist er zuweilen schwarz, aber die schwarze Substanz rührt von dem Natrium, dem Steinöl und dem essigsauren Silber her.

Man kann ihn leicht davon befreien, dadurch, dass man ihn nach dem Auswaschen in sehr verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung filtrirt, dann vorsichtig Ammoniak, oder Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und darauf Essigsäure zusetzt. Durch Erhitzen wird er in Stickoxyd, metallisches Silber und etwas salpetersaures Silber zersetzt, bei Rothglühhitze hinterlässt er nur reines Silber. Obgleich der Silbergehalt ein Procent niedriger, als die Formel verlangt, gefunden wurde, hält der Verf. es doch für unzweifelhaft, dass der Niederschlag die Zusammensetznng NOAg hat. Die Ursache der Nichtübereinstimmung soll in einer geringen Verunreinigung und in einem schwer zu entfernenden Gehalt an Feuchtigkeit liegen. Wenn das Product der Einwirkung von Natriumamalgam, wie angegeben, mit Essigsäure bis zur neutralen Reaction versetzt wird, so giebt es mit keiner Metallsalzlösung, ausgenommen mit Silbersalzlösung einen Niederschlag. Aber nach der Fällung des Silbersalzes hat die Flüssigkeit eine saure Reaction angenommen, selbst wenn sie vorher noch schwach alkalisch war. Die Ursache davon liegt unzweifelhaft darin, dass das Natriumsalz selbst alkalisch reagirt. Es lässt sich dieses auch leicht direct zeigen, dann wenn man etwas des gewaschenen Silbersalzes zu einer Lösung von Chlorkalium oder Chlornatrium setzt, nimmt diese sofort alkalische Reaction an. Um eine Lösung des Salzes frei von Säure und von freiem Alkali zu erhalten, muss die alkalische Lösung vorsichtig mit Essigsäure versetzt werden, bis sie gerade aufhört, mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag zu geben. Eine solche Lösung giebt auch mit den gewöhnlichen Metallsalzen Niederschläge. Anstatt der Essigsäure kann man auch in derselben Weise vorsichtig Salpetersäure zu der alkalischen Flüssigkeit setzen.

In einer solchen Lösung giebt *Chlorbaryum* keine Fällung; *essigsaures Blei* einen rahmweissen flockigen Niederschlag, der in der Regel beim Stehen dicht und gelb wird, durch Kochen mit Wasser und in der Mutterlauge wird er nicht verändert, in Essigsäure und anderen Säuren löst er sich, von Ammoniak und kohlensaurem Natrium wird er, wenn überhaupt, langsam angegriffen, Natronlauge zersetzt ihn sofort. *Quecksilberchlorid* giebt einen rahmweissen, *salpetersaures Quecksilberoxydul* einen schwärzlich grauen, *schwefelsaures Kupfer* einen gelblich olivengrünen, in Säuren und Ammoniak löslichen, in Natronlauge unlöslichen, durch kochendes Wasser unveränderlichen Niederschlag; *Chlorzink, Chlormangan* und *Alaun* geben weisse Niederschläge, *Chlornickel* einen grünlichen fast weissen, *Eisenchlorid* einen schwach rothbraunen, *Eisenvitriol* einen weissen, sofort dunkelgrünen und zuweilen rothbraun werdenden Niederschlag. Bei Zusatz von Eisenchlorid und auch von Eisenvitriol beginnt eine langsame Gasentwicklung und es ist wahrscheinlich, dass die dadurch bewirkten Niederschläge nur die Oxydhydrate sind.

Salmiak zersetzt das Silbersalz wie Kochsalzlösung unter Abscheidung von Chlorsilber, aber die Lösung entwickelt sofort Am-

moniak. Ein Ammoniaksalz scheint danach nicht existenzfähig zu sein.

Uebermangansaures Kalium wird durch die Lösung, besonders wenn sie noch etwas freies Alkali enthält, leicht reducirt. *Jodkalium* giebt keine Reaction, *Jodlösung* wird sofort entfärbt. Auch die mit Essigsäure oder Salzsäure angesäurte Lösung giebt mit Jodkalium keine Reaction, entfärbt Jodlösung und verhindert die Reaction von salpetriger Säure mit Jodüren. Die angesäuerte Lösung giebt mit Eisenvitriol keine Färbung, nur bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure tritt dieselbe auf. Sie entfärbt übermangansaures Kalium sofort, reducirt aber saures chromsaures Kalium nicht. Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung entwickelt beim Erhitzen Stickoxydul (N_2O).

$$2\,NOH = N_2O + H_2O.$$

Der Verf. nennt die Säure NOH, welcher die beschriebenen Salze angehören *untersalpetrige Säure* (hyponitrous acid).

Beiträge zur Geschichte des Orcins.

Von John Stenhouse.

(Chem. News 23, 193 u. 230.)

1. *Nitrosubstitutionsproducte des Orcins.* Nach den Untersuchungen von Schunck und de Luynes entstehen beim Behandeln von Orcin mit Salpetersäure unter gewöhnlichen Verhältnissen nur harzige Producte und Oxalsäure. Trägt man aber farbloses, fein gepulvertes Orcin nach und nach in conc. Salpetersäure ein, die mit einer Kältemischung abgekühlt ist, so löst es sich mit hellbrauner Farbe aber ohne Entwicklung rother Dämpfe. Wird diese Lösung dann langsam in concentrirte, auf bis 10° abgekühlte Schwefelsäure getröpfelt, so wird die Mischung gelb und breiartig in Folge der Ausscheidung von Nitroorcin, welches in Schwefelsäure nur wenig löslich ist und beim Eintragen in viel kaltes Wasser scheidet sich dieses als ein glänzend gelbes krystallinisches Pulver, frei von jeder Beimengung von Harz ab. Die Darstellung gelingt am besten, wenn man 6 Grm. farbloses Orcin in 6 Cc. siedenden Wassers löst und diese Lösung, sobald sie auf ungefähr 50° abgekühlt ist in kleinen Portionen in 40 Cc. Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht, die durch eine Kältemischung auf ungefähr —10° abgekühlt ist, unter beständigem Umrühren eingiesst. Die schwach bräunliche Lösung wird dann in derselben Weise in 120 Cc. concentrirte, auf bis 10° abgekühlte Schwefelsäure gegossen und nach 15—20 Minuten langem Stehen in der Kältemischung das Ganze in ein Becherglas, welches

300 Cc. Wasser und 400 Grm. Eis enthält geschüttet. Man erhält so 150 Proc. von dem Gewicht des Orcins an Nitroorcin. Zur weiteren Reinigung wird das rohe Product mit etwas kaltem Wasser gewaschen und ein oder zweimal aus siedendem Wasser (40 Th.) umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde es in langen gelben Nadeln erhalten, die leicht löslich in heissem, wenig in kaltem sind und aus der wässrigen Lösung durch Zusatz einer starken Säure fast vollständig ausgefällt werden. Es ist löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und krystallirt daraus grossentheils beim Erkalten, weniger löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Es färbt die Haut gelb wie Pikrinsäure, ist aber geschmacklos, verflüchtigt sich bei 100^0 etwas, schmilzt bei 162^0 und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion. In conc. Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen zu einer tief gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten Krystalle abscheidet und durch Wasser sofort gefällt wird. Heisse concentrirte Salpetersäure löst es unter Bildung von Oxalsäure. Mit Chlorkalk liefert es, wie die Pikrinsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorpikrin. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief braun gefärbt und durch basisch essigsaures Blei vollständig gefällt. Die Analyse ergab die Formel des *Trinitroorcins* $C_7H_5(NO_2)_3O_2$. Es ist eine starke Säure, die sich der von Pikrinsäure wesentlich durch die leichtere Löslichkeit ihrer Salze unterscheidet.

Das *Kaliumsalz* $C_7H_3(NO_2)_3O_2K_2$ ist eine aus feinen, tief orangefarbigen Nadeln bestehende Krystallmasse, in heissem Wasser leicht löslich. Das *Natriumsalz* gleicht sehr dem Kaliumsalz und besteht aus mikroskopischen orangefarbigen Nadeln. Das *Ammoniumsalz* bildet tief gelbe, seideartige, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz* $C_7H_3(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O$ bildet glänzende gelbe Nadeln, verliert das Krystallwasser bei 100^0 und färbt sich orangeroth, nimmt an feuchter Luft aber die ursprüngliche Farbe wieder an. Das *Calciumsalz* bildet gelbe, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht lösliche Nadeln. In heissem Alkohol ist es nur wenig löslich und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Das *Magnesiumsalz* ist leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol und krystallisirt in kleinen orangerothen Nadeln. Das *Bleisalz* $C_7H_3(NO_2)_3O_2Pb$ fällt als ein gelber krystallinischer Niederschlag, wenn man zu einer mit Essigsäure versetzten Lösung von 1 Th. Trinitroorcin in 1000 Th. Wasser eine gleichfalls stark angesäuerte Lösung von essigsaurem Blei setzt. Es ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Das *Kupfersalz* lässt sich nur schwierig in kleinen rothbraunen Nadeln krystallisirt erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der letzteren Lösung durch Aether gefällt. Das *Zinksalz* ist gleichfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln. Das *Silbersalz* $C_7H_3(NO_2)_3O_2Ag_2$ ist in heissem Wasser mässig löslich, beim Erkalten gesteht die Lösung zu einer orangerothen gallertartigen Masse, die

keine Spur von Krystallisation zeigt. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Der *Aethyläther* $C_7H_3(NO_2)_3O_2(C_3H_5)_2$ aus dem Silbersalz durch Digestion mit Jodäthyl bereitet, krystallisirt aus Alkohol in lebhaft gelben, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 61,5° und ist leicht löslich in heissem Alkohol. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist, scheidet er sich daraus zuerst ölförmig ab, erstarrt aber beim Erkalten. Der *Methyläther* gleicht vollständig dem Aethyläther, schmilzt aber bei 69,5°.

2. *Trinitro-Resorcin* $C_6H_3(NO_2)_3O_2$ [1]) wurde in derselben Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Es ist heller gelb als das Trinitroorcin und krystallisirt in blättrigen Krystallen, schmilzt bei 175,5° und ist leichter löslich (1 Th. in 156 Th. Wasser von 14°), aber selbst eine kleine Menge einer der stärkeren Säuren macht es fast unlöslich in Wasser.

Das *Baryumsalz* $C_6H(NO_2)_3O_2Ba + 3H_2O$ bildet hellgelbe kleine rhomboïdale Platten, die in Wasser viel leichter löslich sind als die entsprechende Orcinverbindung. Es verliert sein Krystallwasser nicht bei 100°, aber bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Platinblech färbt es sich in Folge von Wasserabgabe orangeroth und bei höherer Temperatur explodirt es mit solcher Gewalt, dass das Platinblech durchbohrt wird. Das *Bleisalz* bildet tief gelbe, in Wasser nur wenig, in Essigsäure leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz* $C_6H(NO_2)_3O_2Ag_2$ krystallisirt aus heissem Wasser leicht in gelblich braunen Nadeln.

3. *Trinitro-Betaorcin.* Das Beta-Orcin $C_8H_{10}O_2$ giebt bei gleicher Behandlung eine gelbe Substanz, welche eine entsprechende Nitroverbindung zu sein scheint.

4. *Vorläufige Notiz über Chlorsubstitutionsproducte des Orcins.* De Luynes stellte im Jahr 1864 durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Orcin das bei 159° schmelzende *Trichlororcin* dar. Wird eine concentrirte Orcinlösung unter beständigem Umrühren in eine Mischung von Chlorhydrat und Wasser gegossen mit der Vorsicht, dass letztere im Ueberschuss bleibt, so scheidet sich beim Stehen nahezu reines *Pentachlororcin* $C_7H_3Cl_5O_2$ als eine weisse krystallinische Substanz ab. In reinem Zustande bildet es grosse durchsichtige glänzende Prismen, die bei 120,5° schmelzen und durch langes Kochen mit Wasser zersetzt werden. Wässrige Alkalilösungen bilden damit humusartige Substanzen. Auch unter den Producten der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf Orcin ist Pentachlororcin enthalten. Wird es eine hinreichend lange Zeit mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor digerirt, so geht es in ein Oel über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die neue Verbindung ist in Alkohol leicht löslich,

1) Nach den vorläufigen Mittheilungen von Schreder (Berl. Ber. 4, 161 soll diese Verbindung identisch mit Oxypikrinsäure sein. Stenhouse giebt darüber Nichts an. F.

wird aus dieser Lösung durch Wasser als ein weisser Niederschlag gefällt, kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden und bildet dann lange, farblose Nadeln. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *Trichlororcins* $C_7H_5Cl_3O_2$, aber diese Verbindung kann nicht mit der von de Luynes identisch sein, denn sie schmilzt schon bei 123°. Sie ist löslich in verdünnten Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder gefällt.

Wird eine Lösung vom Orcin in Salzsäure allmälig zu einer mässig verdünnten Lösung von Chlorkalk gesetzt, so entwickelt sich viel Chlor und die Lösung wird trübe. Nach einiger Zeit scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, der in reinem Zustande grosse, prismatische, bei 140,5° schmelzende Krystalle bildet und die Zusammensetzung $C_7H_3Cl_5O_2.HClO$ hat.

5. *Einwirkung von Chlor auf Resorcin.* Bei der Einwirkung von Chlorhydrat auf Resorcin entstehen nur ölige und unkrystallisirbare Producte, Aus den Producten der Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure hat der Verf. jedoch einen Körper isolirt, der gereinigt farblose, bei 92,5° schmelzende Prismen bildet. Der Verf. stellt dafür die sehr unwahrscheinliche Formel $C_6HCl_5O_2$ auf und bezeichnet ihn als Pentachlor-Resorcin.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das moleculare Drehungsvermögen einiger circular polarisirender Substanzen.

Von Dr. C. Tuchschmid.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 235.)

Die grosse Wichtigkeit, welche bei technischen Zuckerproben die Inversionsmethode besitzt, hat den Verf. veranlasst die früher schwankenden Angaben über den Einfluss der Temperatur auf das moleculare Drehungsvermögen für invertirte Zuckerlösungen durch neue genaue Beobachtungen zu ergänzen. Er beschreibt zunächst die benutzten Apparate. Von diesen ist nur zu erwähnen die Einrichtung, welche erlaubte die Röhre, in welcher die zu prüfende Zuckerlösung sich befand, auf eine beliebige und während der Beobachtung constante Temperatur zu erwärmen. Eine gewöhnliche messingene Röhre, wie sie zu saccharimetrischen Proben benutzt wird, umgab er mit einem Blechmantel, der wasserdicht die Röhre umschloss. Zwischen Röhre und Blechmantel konnte durch einen an dem einen Ende angebrachten Röhrenansatz Wasser geleitet werden, das nachdem es die Röhre umspielt hatte durch einen ähnlichen Röhrenansatz austrat. Der Blechmantel trug ausserdem an beiden

Enden Hülsen für Thermometer, deren Kugeln auf der inneren Röhre ruhten. Endlich war noch ein offenes Rohr durch den Mantelraum in die innere Röhre gefügt, in der die Zuckerlösung, wenn sie sich beim Erwärmen ausdehnte, aufsteigen konnte. Die Erwärmung der Röhre wurde bewirkt durch Wasser, das zunächst durch ein Schlangenrohr geführt wurde, welches in einem Wasserbade lag, und dessen oberes Ende mit dem einem Röhrenansatz des Blechmantels verbunden war. Directe Beobachtungen zeigten dem Verf. nun zunächst, dass die Temperatur an den beiden Enden der Beobachtungsröhre nicht ganz gleich war, dass aber das arithmetische Mittel von den beiden abgelesenen Temperaturen genau mit der Temperatur im Inneren der Röhre übereinstimmte. Die Drehungen wurden beobachtet mit Apparaten von Soleil-Dubosq und von Wild. Als Lichtquelle wurde eine Natriumflamme benutzt, alle angegebenen Drehungen beziehen sich also auf die Fraunhofer'sche Linie D.

Mit diesen Apparaten bestätigte Verf. vor Allem, dass das moleculare Drehungsvermögen reiner rechtsdrehender Zuckerlösungen von der Temperatur abhängig ist. Bei *invertirtem* Zucker galt bisher die Angabe von Clerget, dass eine Lösung von 16,35 Gr. Zucker in 100 Cc., die bei einer Röhrenlänge von 200 Cm. beobachtet im Soleil'schen Apparate 100^0 nach rechts dreht, nach der Inversion bei 0^0 eine Linksdrehung von 44^0 hervorbringe, und dass diese Drehung bei einer Erwärmung um je 1^0 um 0,5^0 abnehme. Verf. suchte nun zu bestimmen, ob wirklich diese Drehungsabnahme 144^0 betrage und ob bei den verschiedenen Temperaturen die Zunahme der Temperatur genau proportional sei. Er stellte sich eine Lösung von invertirtem Zuker her und beobachtete diese mit dem Soleil'schen und Wild'schen Apparate bei Temperaturen, die zwischen 4 und 41,8^0 schwankten. Bei jeder Temperatur wurde ungefähr 20 mal eingestellt und aus allen Beobachtungen jedesmal das Mittel für die bestimmte Temperatur gezogen. Aus seinen Messungen, die an beiden Apparaten mit einander übereinstimmten, folgt nun, dass eine Lösung von 16,35 Gr. Zucker in 100 Cc., die bei directer Polarisation eine Drehung von 100^0 giebt, nach der Inversion bei 0^0 eine Linksablenkung um 44,16035^0 zeigt und dass diese Drehung bei der Temperaturerhöhung um 1^0 um 0,50578^0 abnimmt. Bedeutet S die Summe der Saccharometerablesung vor und nach der Inversion, T die Temperatur bei der die invertirte Zuckerlösung beobachtet wurde und B den gesuchten Procentgehalt einer Rohzuckerlösung, so ist bei dem Soleil'schen Instrumente:

$$R = \frac{100.S}{144,16035 - 0,50578T}$$ und bei dem Wild'schen Apparate:

$$R = \frac{21,7189.S}{31,310 - 0,10985\ T.}$$

Eine alkoholische Lösung von *Kampher* übte bei 10^0 und 40^0 dieselbe Drehung aus, die Rotationskraft des Kamphers bei verschie-

denen Temperatur ist also dieselbe, sie hängt nur ab von der Concentration der Lösung. *Weinsäure* dreht auch die Polarisationsebene nach rechts und die Drehung ist abhängig von der Concentration und der Temperatur der Lösung. Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung zu und zwar ist die Steigerung der Drehung bei einer Temperaturzunahme bis zu 27,8° eine rasche, nachher nimmt die Drehung nur sehr langsam zu.

Ueberführung des Dichlorhydrins vom Siedepunct 174° in das vom Siedepunct 182°.

Von H. Hübner und Carl Müller.

Wir haben aus dem Allylalkohol, den wir früher sowohl aus dem rohen, wie aus dem genau bei 174° siedenden Dichlorhydrin mit Natrium dargestellt haben, durch Behandlung mit trocknem, salzsäurefreien Chlor wieder ein Dichlorid dargestellt. Dies Dichlorid ist aber merkwürdigerweise nicht dasjenige aus dem der Allylalkohol gebildet worden war, sondern ein dazu isomeres Dichlorhydrin vom Siedepunct 182° und zwar dasselbe welches auch durch Vereinigung von Chlor mit Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure entsteht wie Tollens (Ann. Chem. Pharm. 156, 164) früher gezeigt hat. Wir haben uns hiervon durch einen besonderen Versuch mit Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure überzeugt und haben dabei die Bedingungen zu erforschen gesucht unter welchen dies Chlorid vom Siedepunct 182° am reichlichsten entsteht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass man das mit trocknem, salzsäurefreien Chlor dargestellte Chlorid zunächst nicht für sich, sondern nur mit Wasserdämpfen destilliren darf. Aber auch unter diesen Umständen erhält man nur geringe Mengen des gewünschten Chlorids.

Um endlich nachzuweisen, dass dies Chlorid vom Siedepunct 182° noch eine Hydroxylgruppe enthält, wurde es mit Phosphorchlorid in Trichlorhydrin übergeführt.

Ueber α-Bromsulfotoluol und α-Sulfotoluol.

Von H. Hübner und Nat. M. Terry.

Das krystallisirte Bromtoluol wurde mit sehr gutem Erfolg dadurch vom flüssigen Bromtoluol getrennt, dass wir das letztere mit dem Carmichael'schen Saugrohr, während das Bromtoluol in einer guten

Kältemischung stand, absaugten. Das krystallisirte Bromtoluol zeigte dann vollständig gereinigt den Schmelzpunct 28—29°, den Siedepunct 185° und das spec. Gewicht = 1,3999 bei 30°. Der sehr beträchtliche flüssige Theil des Bromtoluols krystallisirte auch bei Verdünnung mit Alkohol in Gegenwart von Bromtoluolkrystallen, bei sehr starker Abkühlung nicht mehr. Es erscheint uns daher unwahrscheinlich, dass geringe Mengen einer Verunreinigung dies flüssige Bromtoluol an der Krystallisation hindern; doch sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen.

Das feste Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und ein in langen rhombischen (?) Nadeln krystallisirendes Kalksalz $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ca + 4H_2O$ gebildet. Aus diesem wurde die Sulfosäure mit Schwefelsäure abgeschieden und als in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol leicht, aber in Aether nur sehr schwer lösliche grossblättrige Krystallmasse durch Aetheralkohol ausgezogen.

Die freie Säure wurde in das bekannte αBariumsalz übergeführt und dies in das vom entsprechenden βSalz durch seine Löslichkeit sehr unterschiedene Kupfersalz verwandelt. Die aus diesem Kupfersalz abgeschiedene Säure verändert sich bei Erhitzen auf 210° nicht mehr, da auf 210° erhitzte Säure und nicht erhitzte Säure oder deren aus Alkohol in monoklinen Tafeln krystallisirendes Natriumsalz: $C_6H_3.CH_3.Br.(SO_2ONa) + \frac{1}{2}H_2O$, erst mit Phosphorchlorid und dann mit festem kohlensaurem Ammoniak und darauf mit wässrigem Ammoniak behandelt, beide dasselbe aus Wasser in langen Nadeln krystallisirende *Amid* $C_6H_3.CH_2.Br.(SO_2.NH_2)$ vom Schmelzpunct 260°—267° gaben.

Mit Natriumamalgam und Wasser gab die aus dem Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure *αSulfotoluol* $C_6H_4CH_3.SO_2OH$. Diese Säure bildet eine in Wasser lösliche, grossblättrige Krystallmasse. Folgende Salze derselben wurden untersucht:

1. Das *Bleisalz* $(C_6H_4.CH_3.(SO_2O))_2Pb + 4H_2O$ bildet in Alkohol und besonders in Wasser sehr lösliche Nadeln. Es scheint sein Wasser sehr leicht zu verlieren.

2. Das *Bariumsalz* $(C_6H_4.CH_3.(SO_2O))_2Ba + H_2O$, bildet monokline, farblose, leicht lösliche Tafeln von wetzsteinartigem Aussehen.

4. Das *Calciumsalz* bildet in Wasser und Alkohol ungemein lösliche Nadeln.

4. Das *Kaliumsalz* $C_6H_4.CH_3.(SO_2OKa) + H_2O$, bildet sehr lösliche, an der Luft nicht verwitternde monokline Tafeln.

Das *Amid* $C_6H_4.CH_3.(SO_2.NH_2)$ aus der freien Säure mit Phosphorchlorid und kohlensaurem Ammon dargestellt, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, schöne, monokline Prismen vom Schmelzpunct 152—153°.

Wir sind zunächst damit beschäftigt, die Sulfosäuren zu oxydiren um uns davon zu überzeugen, das die SO_2OH-Gruppe im Benzol steht.

Göttingen, im Juni 1871.

Zur Kenntniss der Sulfosäuren des Benzols.

Von Dr. H. Rose.

Käufliches Benzol wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren bei gleichzeitigem Abgiessen der flüssig bleibenden Antheile gereinigt und, nachdem es bei fractionirter Destillation einen völlig constanten Siedepunct zeigte auf bekannte Weise nitrirt. Das gewonnene Nitrobenzol, sorgfältig durch fractionirte Destillation gereinigt, wurde darauf in etwa dem gleichen Volum Nordh. Schwefelsäure gelöst und einige Wochen an einem warmen Orte bewahrt. Es hatte sich gezeigt, dass mit gewöhnlicher Schwefelsäure kein günstiger Verfauf der Einwirkung zu erzielen war. Als sich beim Verdünnen kleiner Portionen der wenig gebräunten Lösung mit Wasser zeigte, dass nur noch wenig Nitrobenzol unangetastet war, wurde alles in viel Wasser ausgegossen und mittelst Baryumcarbonats das Baryumsalz der erhaltenen Sulfosäure dargestellt. Das Baryumsalz dieser Säure wurde bereits von Schmitt (Ann. Chem. Pharm. CXX, 163) analysirt, welcher im Uebrigen die Säure nicht weiter untersuchte.

Die *freie Säure,* aus dem Baryum- oder Bleisalz dargestellt, lässt sich in ihren Lösungen ohne Zersetzung eindampfen, krystallisirt beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung in blättrigen wasserhellen Massen, welche über Schwefelsäure verwittern, undurchsichtig weiss werden. Die Krystalle der Säure ziehen aus feuchter Luft schnell Wasser an und zerfliessen, aus diesen Grunde gaben Krystallwasser- und Schmelzpunctbestimmung (zwischen 60° und 70°) bis jetzt keine befriedigende Resultate. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether fast unlöslich; auch aus concentrirter alkoholischer Lösung wird sie durch Aetherzusatz nicht ausgeschieden. Die Säure, wie ihre Salze, schmeckt intensiv bitter.

Baryumsalz, $C_6H_4NO_2SO_3)_2Ba + H_2O$. Kleine, etwas gelbliche, harte Krystalle; in heissem Wasser unschwer löslich, in kaltem nicht leicht löslich, daher leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen; auch in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich (Unterschied von Baryumsalz von Otto und Ostrap, Zeitschr. f. Chemie 1866, 600).

Bleisalz, $(C_6H_4NO_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Dargestellt mittelst kohlensauren Bleies. Krystallisirt stets in grossen Warzen, schneeweiss. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem unschwer löslich, leicht durch Umkrystallisiren zu reinigen. In kochendem Alkohol nicht schwer und auch in kaltem ziemlich löslich; durch Aether aus der alkoholischen Lösung fällbar.

Calciumsalz. Dargestellt mittelst Calciumcarbonat. Schön weiss; in heissem Wasser ungemein leicht löslich, so dass eine auf dem Wasserbade möglichst concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt. Bei schnellem Abkühlen sehr concentrirter Lösungen krystallisirt das Salz in glänzenden Blättchen, die Analyse

ergiebt $(C_6H_4NO_2SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Bei langsamer Abkühlung weniger concentrirter Lösungen erhält man prächtige, wasserhelle, centimetergrosse Prismen von der Zusammensetzung $(C_6H_4NO_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$. Das Salz löst sich nicht schwer in kochendem Alkohol, krystallisirt daraus beim Erkalten und wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt.

Kupfersalz, $(C_6H_4NO_2SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Dargestellt mittelst kohlensauren Kupfers. Aus der dunkelgrünen wässrigen Lösung krystallisiren nur schwach grünlich gefärbte ziemlich grosse prismatische Krystalle. In Wasser fast so löslich wie das Calciumsalz, in Alkohol leicht löslich.

Kaliumsalz, $C_6H_4NO_2SO_3K$. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, krystallisirt das Salz aus concentrirter heisser wässriger Lösung in glänzenden Blättchen, aus verdünnteren Lösungen beim Erkalten in Büscheln zolllanger Nadeln. In heissem Alkohol nicht sehr leicht, in kaltem schwer löslich. Aus alkoholischer Lösung wird das Salz durch Aether gefällt.

Natriumsalz. Krystallisirt in kleinen Blättchen. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser leicht löslich. In kochendem Alkohol sehr leicht, in kaltem weit weniger leicht löslich. Aus alkoholischer Lösung wird das Salz nicht durch Aether gefällt, doch krystallisirt es nach einiger Zeit aus der Mischung in schönen Krystallen.

Ich bin beschäftigt diese Säure sowie die von Schmitt bereits untersuchte zugehörige Amidosäure eingehender zu studiren. Gleichzeitig untersuche ich eine durch Nitriren der Benzolsulfosäure gewonnene Nitrosulfosäure, um dieselbe sowie die zugehörige Amidosäure mit ersterwähnten Säuren zu vergleichen. Auf Grund dieser Arbeiten ist es meine Absicht, in Beziehung auf die überraschenden Resultate der Untersuchung über die Stellung der Seitenketten in der Sulfanilsäure von Meyer und Ador (Deutsche Chem. Ges. 1871), die isomeren Amidosulfobenzolsäuren vergleichend zu studiren.

Delft, Juni 1871.

Laboratorium des Herrn Prof. Oudemans. (Polytechnicum.)

Ueber ein Umsetzungsproduct der chlormethylschwefligen Säuren.

Von N. Jazukowitsch, Docent in Charkow.

Bei der Bereitung des trichlormethylschwefligsauren Kalis, durch Behandeln des Chlorids jener Säure mit überschüssiger Kalilösung, bemerkte ich stets die Bildung eines in Wasser schwerlöslichen Kali-

salzes, welches als Rückstand beim Umkrystallisiren des rohen trichlormethylschwefligsauren Kalis blieb. Das Salz sowie ich es bis jetzt erhalten konnte, hat eine schwach gelbliche Farbe, was wahrscheinlich davon herührt, das es nicht ganz rein war. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in 85⁰ Alkohol; beim Verdunsten der wässrigen Lösung bleibt das Salz als eine Kruste zurück; es enthält kein Krystallwasser und alle hygroscopische Feuchtigkeit verschwindet im Exiccator über Schwefelsäure. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt neutral; bei 150⁰ wird das Salz noch nicht zersetzt; bei stärkerem Erhitzen wird Kohle abgeschieden und es bleibt ein Gemenge von schwefligsaurem Kali und Schwefelkalium. Chlorbaryum in angesäuerter sowie auch in neutrale Lösung bringt sogleich einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor. Salpetersaures Silberoxyd, in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung, giebt weder Fällung, noch eine Trübung.

Die Analyse dieses Salzes führt zu der Formel:

$$CH_2.SO_2.K_2O_2.$$

Da ich vermuthete, dass dieser Körper sich aus dem trichlormethylschwefligsauren Kali, durch die Einwirkung der überschüssigen Kalilösung bildete, habe ich in einer Glasröhre gleiche Gewichtsmengen trichlormethylschwefligsauren Kalis und festen Aetzkalis mit so viel Wasser, dass Alles gelöst blieb, eingeschmolzen, darauf die Röhren auf 100—120⁰ erhitzt. Nach einigen Stunden bildete sich in der Röhre ein flockiger Niederschlag. Bei nicht zu viel Wasser, oder beim Eindampfen der Flüssigkeit sammt dem Niederschlage scheiden sich ausgezeichnet ausgebildete Krystalle von Chlorkalium und ziemlich grosse Quantitäten schwefelsauren Kalis aus. Nach dreimaligen Umkrystallisiren aus Wasser, wurde der flockige Niederschlag als eine Kruste erhalten und nach seinen Eigenschaften war er mit dem vorher analysirten Körper identisch.

Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\left(C\begin{matrix}Cl_3\\H\end{matrix}\right\}SO_3) + 7H_2O = CH_2.SO_2,H_2O_2 + 9HCl + 2H_2SO_4 + 2CO_2.$$

Ganz dieselbe Reaction tritt bei der Einwirkung von überschüssiger Kalilösung auf mono- und bichlormethylschwefligsaures Kali ein. In beiden Fällen bilden sich Chlorkalium, schwefelsaures Kali und das Salz von der Formel:

$$CH_2.SO_2.K_2O_2.$$

Das erhaltene Salz kann als das Kalisalz der zweibasischen Säure

$$CH_2.SO_2.H_2O_2$$

betrachtet werden. Diese Säure scheint im freien Zustand nicht zu existiren. Wenigstens gaben alle Versuche diese Säure zu erhalten nur Zersetzungpropucte, wie Kohlenoxyd und Schwefelsäure.

Die vermuthete Säure ist vielleicht homolog mit der Isäthionsäure.

Ueber die Aethyldiacetsäure und einige Abkömmlinge derselben.

Von A. Geuther.

(Jenaische Zeitschr. 6, 560 (1871).)

I. *Ueber die beste Darstellungsweise der Aethyldiacetsäure.* Wenn man Natrium auf Essigsäureäther einwirken lässt, so hängt es von der relativen Menge beider ab, ob man viel vom Natriumsalz der Säure oder weniger und dann mehr von den Producten erhält, welche dieses Salz bei der Einwirkung von Wärme liefert. Wendet man, so wie Verf. früher angab, auf 100 Th. Essigäther 12 Th. Natrium an (diese Zeitschr. 2, 5), so wird in Folge der anhaltenden Erwärmung, welche nöthig ist, die letzten Mengen von Natrium in Lösung zu bringen, ein Theil des gebildeten Natriumsalzes schon unter Bildung harzartiger Producte, Dehydracetsäure u. a. verändert (diese Zeitschr. 2, 5). Es ist deshalb für die Darstellung von Aethyldiacetsäure vortheilhaft, einen grossen Ueberschuss von Essigäther anzuwenden, damit die Lösung des Natriums vollständig schon bei niederer Temperatur sich vollendet, wie dies bei einem früher vom Verf. zu anderem Zwecke angestellten Versuche geschehen war, wobei unter Anwendung von 4 Pfund Essigäther und 60 Grm. Natrium 165 Grm. Säure erhalten wurden (diese Zeitschr. N. F. 4, 60). Diese Menge entspricht einer Menge Natriumsalz, in welcher fast genau die Menge des angewandten Metalls enthalten war und welche überhaupt die grösste ist, welche unter diesen Umständen gebildet werden wird.

II. *Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure.* Phosphorpentachlorid wirkt auf Aethyldiacetsäure leicht, aber ohne starke Erwärmung und unter Entwicklung gasförmiger Producte ein. Um die Einwirkung zu vollenden, sind 2 Mgte. des ersteren, auf 1 Mgt. des letzteren, oder 330 Grm. auf 100 Grm. nöthig. Schliesslich vollendet man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Man wendet am besten eine geräumige Flasche an, in welche man die Aethyldiacetsäure bringt, schüttet aus einer anderen ebensolchen das Phosphorpentachlorid in kleinen Mengen zu und verschliesst die erstere Kochflasche beständig zur Abhaltung von Feuchtigkeit durch einen mit einem offenen Chlorcalciumrohr versehenen Kork. In dem Maasse, wie die Einwirkung unter Verschwinden des Phosphorpentachlorids und unter Entwicklung von Gasen fortschreitet, bräunt sich die Flüssigkeit, bis sie schliesslich eine dunkelroth braune Farbe angenommen hat. Die bei der Einwirkung reichlich sich entwickelnden Gase bestehen aus Salzsäure hauptsächlich und Chloräthyl. Chloracetyl bildet sich nicht, denn weder konnte im vorgeschlagenen Wasser, noch bei der Zersetzung des niedrigst siedenden Destillationsproductes mit Wasser Essigsäure gefunden werden. Die

gebildete Flüssigkeit besteht aus Phosphoroxychlorid und den Chlorüren mehrerer Säuren; sie destillirt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes bis zu 160° über. Das bei 120° Destillirende besteht hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid, es zersetzt sich unter starker Erhitzung mit Wasser und abs. Alkohol, das zwischen 120° und 140° Uebergegangene enthält weniger Phosphoroxychlorid, es zersetzt sich mit Wasser und abs. Alkohol weniger heftig, während das zwischen 140° und 160° Destillirte eine noch geringere Erwärmung bei seiner Zersetzung mit Wasser und Alkohol verursacht. Da bei wiederholter Destillation des Productes immer etwas kohliger Rückstand bleibt, also dabei eine theilweise Zersetzung stattfindet, und da ferner die Zersetzungsproducte mit abs. Alkohol auch nicht durch Destillation in reinem Zustande zu erhalten waren, so wurde die Zersetzung mit Wasser zur Trennung der gebildeten Producte resp. der Zersetzungsproducte angewandt. Das durch die Einwirkung des Phorphorpentachlorids auf die Aethyldiacetsäure erhaltene unmittelbare Product wird nach dem Erkalten zu kaltem Wasser, welches sich in einem von aussen gut abgekühlten Kolben befindet, allmählich gegossen. Nach jedesmaligem Umschütteln löst es sich leicht auf. Der Kolben wird darauf mit einem Kühler verbunden und erhitzt. Zuerst destillirt neben Wasser resp. Salzsäure ein klares, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrendes Oel reichlich über, allmählig vermindert sich die Menge desselben und die mitdestillirte wässrige Flüssigkeit wird milchig. Da nun bei guter Kühlung das noch mitdestillirende Oel krystallinisch erstarrt und die milchige Flüssigkeit gleichfalls Krystalle liefert, so ist es gut anfangs stark zu kühlen, wenn aber dieser Zeitpunct eingetreten ist, die Vorlage zu wechseln und gar nicht mehr zu kühlen, damit das Wasser im Kühler warm werde oder das kalte Wasser in Letzterem durch warmes zu ersetzen, um ein leicht eintretendes Zukrystallisiren des Kühlrohrs zu verhindern. Bei fortgesetzter Destillation nimmt die milchige Beschaffenheit des Destillats wieder ab; ist das Letzte längere Zeit völlig klar übergegangen, so unterbricht man die Destillation.

Die auf diese Weise gewonnenen zwei Destillate und der Rückstand enthalten jedes der Hauptsache nach ein bestimmtes, aber mit dem andern noch gemengtes Product, nämlich das erste Destillat ein mit den Wasserdämpfen *sehr leicht* übergehendes, nicht erstarrendes neutrales Oel, das zweite Destillat eine mit den Wasserdämpfen sich *leicht* verflüchtigende Säure und der Rückstand eine mit den Wasserdämpfen sich nur *sehr schwer* verflüchtigende Säure. Durch wiederholte gleiche Destillationen mit Wasser erreicht man eine weitere Trennung der in den beiden ursprünglichen Destillaten enthaltenen Substanzen, während eine Anzahl von wässrigen Rückständen bleibt, welche noch schwer flüchtige Säure enthalten. Vollständig rein wird schliesslich das neutrale Oel, welches immer noch viel der leicht flüchtigen Säure gelöst enthält, gewonnen, wenn man dasselbe wiederholt mit einer conc. überschüssigen Lösung von Natriumcarbonat schüttelt,

bis alle Säure gebunden ist und keine Kohlensäure mehr entweicht, und es dann abdestillirt. Das rückständig bleibende Natriumsalz mit Schwefelsäure übersättigt, liefert die gelöst gewesene Säure, welche gleichfalls mit den Wasserdämpfen überdestillirt wird. Dieselbe wird abfiltrirt, mit den bei den früheren Destillationen krystallisirt abgeschiedenen reinen Portionen vereinigt und unter wenig Wasser zusammengeschmolzen. Aus den dabei erhaltenen Filtraten kann die gelöste Säure durch wiederholte kurze Destillationen gewonnen werden. Zur Reindarstellung der schwerflüchtigen Säure wird der ursprüngliche Destillationsrückstand sammt den spätern ebensolchen mit Natriumcarbonat neutralisirt, von einer grösseren Menge eines ausgeschiedenen dunklen Harzes durch Filtriren getrennt, eingedampft, ein Theil des Natriumphosphats auskrystallisiren gelassen und die noch braune Mutterlauge schliesslich zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol völlig ausgezogen, welcher das Salz der Säure auflöst, während Natriumphosphat und Kochsalz völlig ungelöst bleiben. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird die conc. wässrige Lösung der vollständigen Entfernung allen Alkohols halber noch einige Zeit erhitzt, darauf mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und zur Entfernung von noch etwa vorhandener leichtflüchtigen Säure mit dem Kühler verbunden gekocht. Sobald das Uebergehende ganz wasserhell erscheint und keine Spur von Oel mehr enthält, wird erkalten gelassen und der Kolbenrückstand mit alkoholfreiem Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Erwärmen der ätherischen Lösung mittelst Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers bleibt ein braunes Oel zurück, das beim Stehen über Schwefelsäure fast vollständig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird die wässrige Lösung der Krystalle mit Thierkohle entfärbt und durch langsames Eindunsten zur Krystallisation gebracht. Die nicht weiter Krystalle liefernde Mutterlauge besteht aus der wässrigen Lösung einer ölförmigen Säure, welche, obwohl nur in geringer Menge vorhanden, doch die Ursache ist, dass eine grössere Menge der krystallisirenden Säure gleichzeitig in Lösung erhalten wird.

Die auf diese Weise erhaltene, mit den Wasserdämpfen sich *sehr schwer* verflüchtigende Säure ist im Folgenden mit dem Namen *Monochlortetracrylsäure* bezeichnet. Sie hat die nämliche Zusammensetzung, wie die sich mit den Wasserdämpfen *leicht* verflüchtigende Säure, welche den Namen *Monochlorquartenylsäure* erhalten hat.

1. *Monochlorquartenylsänre.* Es ist dies dieselbe Säure, deren Eigenschaften und Salze von O. Frölich unter dem Namen „Monochlorcrotonsäure und ihre Salze“ früher beschrieben worden sind (diese Zeitschr. N. F. 5, 270). Dies geschah zu einer Zeit, da die Angaben Schlippe's über die flüchtigen Säuren des Crotonöls noch nicht als falsch erkannt waren und speciell die Nichtexistenz einer Säure von der Formel $C_4H_6O_2$ unter ihnen noch nicht erwiesen war. Seitdem ist das geschen (diese Zeitschr. N. F. 6, 549) und in Folge dieser Erkenntniss der Name „Crotonsäure“ für eine Säure $C_4H_6O_2$,

welche zum Crotonöl in gar keiner Beziehung steht, als unpassend aufzugeben. Der Name „Quartenylsäure" ist nach der von A. W. Hofmann vorgeschlagenen Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe (Jahresbericht f. 1865, 413) gebildet: zu dem Quartenyl (C_4H_7) steht die Quartenylsäure (von welcher diese Säure ein Chlorsubstitutionsproduct ist) in derselben Beziehung, wie die Essigsäure zum Aethyl. Den am angeführten Orte mitgetheilten Eigenschaften der Säure und ihrer Verbindungen ist hier nichts weiter hinzuzufügen, als etwa, dass die Säure mit überschüssiger Kalilauge ohne Zersetzung gekocht werden kann.

2. *Monochlortetracrylsäure* $C_4H_5ClO_2$. Diese Säure bildet farblose, lange, stark lichtbrechende, nadel- oder säulenförmige monokline Krystalle, welche bei 94° unverändert schmelzen und zwischen 206° und 211° destilliren. Dabei findet theilweise Zersetzung statt, indem unter bemerkbarem Salzsäureaustritt eine niedriger schmelzende oder flüssige Verbindung gebildet wird. Das etwas schmierig erscheinende Destillat schmilzt bei 89°. Die Monochlortetracrylsäure ist in Wasser leichter löslich als die mit ihr metamere Monochlorquartenylsäure: 35,2 Th. Wasser von 19° lösen 1 Th. der Säure. Beim Sieden ihrer Lösung verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen nur langsam, aber unverändert. Die Monochlortetracrylsäure ist eine ziemlich starke Säure, welche leicht die kohlensauren Salze zersetzt. Mit überschüssiger Kalilauge kann sie nicht ohne Zerzetzung gekocht werden (siehe unten: Tetrolsäure). Von ihr sind bis jetzt die folgenden Salze, welche z. Th. in Wasser sehr leicht löslich sind, dargestellt worden.

Natriumsalz $2(C_4H_4ClO_2Na) + H_2O$. Glänzende, dünne, blättrige, luftbeständige Krystalle, welche in Wasser ungemein leicht löslich sind, noch leichter als das Natriumsalz der Monochlorquartenylsäure und sich gleichfalls in Alkohol leichter als das letztere Salz lösen. *Baryumsalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$. Dicke farblose rhombische Octaeder, welche in Wasser leicht löslich sind, indem 1 Th. derselben zur Lösung nur 2,2 Th. Wasser von 18° bedürfen. Die wässrige Lösung der Krystalle fällt Silbernitratlösung weiss, fein krystallinisch, dagegen nicht die Lösungen von Blei- und Kupfer-Acetat. *Kupfersalz* $C_4H_4ClO_2)_2Cu + H_2O$. Kleine dicke blaue Krystalle, welche sich beim Eindunsten der blauen Lösung von Kupfercarbonat in der Säure über Schwefelsäure ausscheiden. *Silbersalz.* Fein krystallinischer Niederschlag, welcher beim Vermischen der Lösungen von Argentinitrat und dem Baryumsalz der Säure entsteht. *Monochlortetracrylsäure-Aethyläther* $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Wird durch mehrtägiges Digeriren der Säure mit durch Salzsäuregas gesättigtem Alkohol, Ausscheiden mit Wasser und Rectificiren erhalten. Er ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem angenehmen aromatischen, den des Monochlorquartenylsäure-Aethers sehr ähnlichen Geruch. Er destillirt bei 184° corr. unverändert und besitzt das spec. Gewicht 1,111 bei 16,5°.

3. *Das ölförmige Product.* Dasselbe stellt eine farblose, und wenn es zur Entfernung etwa darin gelöster Monochlorquartenylsäure mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung genügend gewaschen worden ist, auch eine neutral reagirende Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist. Nach dem Entwässern mittelst Calciumchlorürs destillirt geht sie von 155—200° über, zuletzt unter theilweiser Zersetzung. Da innerhalb dieser Grenzen die Siedepuncte des Aethyläther von der Monochlorquartenylsäure (161,4°) und von der Monochlortetracrylsäure (184°) liegen, so war es wahrscheinlich, dass das ölförmige Product der Hauptsache nach ein Gemenge dieser beiden Aethylverbindungen sei, womit auch der Geruch desselben in Uebereinstimmung war. Um dies zu beweisen, wurden verschieden siedende Theile der Analyse unterworfen. Die Resultate zeigten in der That, dass der Haupttheil des öligen Products aus Monochlorquartenylsäureäther und Monochlortetracrylsäureäther besteht, dass dem letzteren aber noch eine nicht unverändert destillirbare Verbindung beigemengt ist. Zur weiteren Bestätigung dieses Nachweises und um zugleich die betreffenden Säuren zu gewinnen, wurden die das ölförmige Product ausmachenden Aether wieder gleichförmig gemischt und mit Hülfe von conc. wässriger Salzsäure zersetzt. Sie wurden dazu mit dem 3fachen Volum der Säure in Röhren eingeschlossen und während mehrerer Tage im Oelbad bis auf 125° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Röhren erkalten gelassen und nach dem Oeffnen in der Flamme durch Stellen in warmes Wasser von dem gebildeten Aethylchlorid befreit, von Neuem zugeschmolzen und so fort verfahren, bis eine Bildung von Chloräthyl nicht mehr zu bemerken war. Es war nun nur noch eine geringe Menge Oel übrig geblieben, welches von Neuem mit conc. Salzsäure eingeschlossen und erhitzt nicht weiter verändert wurde. Dasselbe besitzt einen eigenthümlich scharfen Geruch und destillirt zwischen 165 und 195° über. Da dasselbe hiernach offenbar ein Gemenge darstellte und seine Zersetzung der geringen Menge halber nicht ausführbar war, so wurde es nicht weiter untersucht. Wird der gesammte wässrige Röhreninhalt, welcher eine braune Farbe angenommen hat, in einen Kolben gebracht und gekocht, so destillirt zuerst noch eine Kleinigkeit des ebenerwähnten Oels, darauf aber Monochlorquartenylsäure, während wenn diese nicht mehr übergeht, im Kolbenrückstand viel Monochlortetracrylsäure enthalten ist, welche durch alkoholfreien Aether leicht ausgezogen werden kann. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie, von nur ganz wenig einer nicht weiter untersuchten öligen Säure durchtränkt, krystallinisch zurück. Sie wird aus Wasser umkrystallisirt und dabei mit Thierkohle entfärbt. Die ölige Säure findet sich als sehr leicht löslich in der letzten Mutterlauge. Sie sowohl als das durch Salzsäure nicht weiter angreifbare Oel sind offenbar die Zersetzungsproducte jener im ursprünglichen Oel enthaltenen Substanz, welche die bei der Destillation der höher siedenden Theile beobachtete geringe Zersetzung verursacht. Eine Zersetzung des Aethergemisches mit Hülfe von überschüssiger Kali-

lauge an Stelle von Salzsäure gelingt vorzüglich bei Zusatz von etwas Alkohol und Erhitzen im Wasserbade leicht, dabei bleibt aber nur die Monochlorquartenylsäure unverändert, während die Monochlortetracrylsäure unter Austritt von Chlor und Wasserstoff in eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_4O_2$ (siehe „Tetrolsäure") verwandelt wird.

Die wesentlichen Producte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäureäther sind also die Chloride der Monochlorquartenylsäure und der Monochlortetracrylsäure, die Aether dieser beiden Säuren, Aethylchlorid, Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein die braune Färbung bewirkender beim Destilliren der mit Wasser zersetzten Producte als braunes Harz zum Vorschein kommender Körper. Abgesehen von diesem letzteren lässt sich die Bildung der ersteren aus der Aethyldiacetsäure durch folgende einfache Gleichungen ausdrücken: $C_6H_{10}O_3 + 2\,PCl_5 = C_4H_4ClO, Cl + C_2H_5Cl + HCl + 2\,POCl_3$. $C_6H_{10}O_3 + PCl_5 = C_4H_4ClO_2, C_2H_5 + HCl + POCl_3$. Dass der erwähnte harzartige Körper ein wesentliches Zersetzungsproduct ist, geht daraus hervor, dass die Mengen von Chlorquartenylsäure, Chlortetracrylsäure und den Aethern beider, welche erhalten werden, verhältnissmässig kleiner sind. Aus 600 Grm. Aethyldiacetsäure wurden erhalten: 105 Grm. reine Monochlorquartenylsäure, 36 Grm. reine Monochlortetracrylsäure, 76 Grm. des neutralen Aethergemisches beider Säuren und 36 Grm. der über Schwefelsäure nicht weiter eindunstenden und Krystalle abscheidenden Mutterlauge der Chlortetracrylsäure, welche aus dieser Säure zu $^2/_3$ noch bestehen mochte. Die Mengen der beiden metameren Säuren sind also, wie man sieht, nicht gleich gross, es wird mehr Monochlorquartenylsäure als Monochlortetracrylsäure erhalten, was gewiss in der leichteren Veränderlichkeit der letzteren mit begründet ist.

4. *Quartenylsäure* $C_4H_6O_2$. Eine gesättigte Lösung des Natriumsalzes der Monochlorquartenylsäure wird mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht und häufig umgeschüttelt. Dabei findet unter geringer Erwärmung der Flüssigkeit anfangs nur spärliche Wasserstoffentwickelung, die erst gegen das Ende der Reaction etwas reichlicher wird, statt. Sobald diese letztere gleichförmig weiter geht, kann die Reaction als beendigt angesehen werden. Die alkalische Lösung wird vom Quecksilber abgegossen, filtrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und mit alkoholfreiem Aether wiederholt durchgeschüttelt. Nach dem Entwässern der ätherischen Auszüge mittelst Chlorcalcium wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende ölförmige Säure rectificirt. Sie geht fast ganz zwischen 168° und 175° über und nur wenn die angewandte Chlorquartenylsäure etwas Chlortetracrylsäure enthält, destillirt ein dem entsprechender Theil etwas höher. Die auf diese Weise entstehende Säure ist chlorfrei. Die *Quartenylsäure* ist eine farblose ölige Flüssigkeit von stechendem, an Buttersäure erinnernden Geruch, welche selbst bei — 15° nicht fest wird und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lässt. Ihr Siedepunkt

liegt bei 171,9° corr., ihr spec. Gewicht ist 1,018 bei 25°. Aus 12 Grm. der ersteren wurden 7,5 Grm. der letzteren gewonnen. *Natriumsalz.* Aus der mit Natriumcarbonat gesättigten Lösung der Säure krystallisirt es nach dem Eindampfen in nadelförmigen, in Wasser sehr leicht löslichen, in feuchter Luft zerfliesslichen Krystallen. *Baryumsalz* $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2H_2O$. Kleine luftbeständige, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle, welche beim Sättigen der Säurelösung mit Baryumcarbonat nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung erhalten werden. *Calciumsalz* $(C_4H_5O_2)_2 Ca + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche concentrisch gruppirte, oft sternförmig an einander gereihte Nadeln oder Blättchen. *Bleisalz* $(C_4H_5O_2)_2 Pb + H_2O$. Feine verfilzte in der Flüssigkeit hell und durchsichtig, nach dem Trocknen weiss und atlasglänzend erscheinende Nadeln, welche bei 68° zu einer halbdurchsichtigen Masse schmelzen, die auch nach dem Erkalten amorph bleibt. *Silbersalz* $(C_4H_5O_2)_2Ag$. Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Argentinitrat einen weissen käsigen, in Wasser fast unlöslichen, am Lichte sich nur langsam schwärzenden Niederschlag. Die Lösung der quartenylsauren Salze giebt mit *Ferrichlorid* eine braungelbe, flockige, mit *Cupriacetat* eine hellblaue, in kleinen Mengen fast weiss erscheinende Fällung. *Quartenylsäure - Aethyläther* $C_4H_5O_2.C_2H_5$. Farblose, eigenthümlich nicht unangenehm riechende bei 136° corr. siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. 0,927 bei 19^5 ist.

Die Zersetzung, welche die *Quartenylsäure* beim *Schmelzen mit Kalihydrat* erleidet, wurde auf folgende Weise untersucht. Die mit Kalilauge neutralisirte Lösung der Säure wurde zur Trockne eingedampft und mit der dreifachen Menge gepulverten Kalihydrats gemischt im Silbertiegel so lange vorsichtig geschmolzen, bis die anfangs auftretende starke Wasserstoffgasentwicklung nachliess. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Es wurden 2 saure Destillate erhalten, das zuerst übergegangene Destillat A. und das zuletzt übergegangene Destillat B. Das erste Destillat A. wurde nahezu zur Hälfte wieder mit Natriumcarbonat neutralisirt und abermals destillirt. Das erhaltene saure Destillat wurde mit Natriumcarbonat schwach übersättigt, zur Trockne eingedampft und mit abs. Alkohol ausgezogen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand (I.) betrug nur wenig und wurde ganz zu einer Natriumbestimmung verwandt. I. Die 0,0913 Grm. desselben wurden nach dem Trocknen bei 120° erst vorsichtig geschmolzen, was ohne Verlust geschah, und darauf verbrannt. Es hinterblieben 0,0515 Grm. weisses geschmolzenes Natriumcarbonat, entspr. 0,02235 Grm. = 24,5 Proc. Natrium. Der verbliebene Destillationsrückstand wurde nun mit Natriumcarbonat *genau* neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne gebracht und mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge abs. Alkohols digerirt. Das Gelöste (II.) sowohl, als das Ungelöste (III.) wurde jedes für sich ganz zur Analyse verwandt. II. 0,1396 Grm. getrock-

netes und ohne Verlust schmelzbares Salz hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0879 Grm. Natriumcarbonat, entspricht 0,038145 Grm. = 27,3 Proc, Natrium. III. 0,1114 Grm. ebenso geschmolzenes Salz gaben 0,0706 Grm. Natriumcarbonat, entsp. 0,030638 Grm. = 27,5 Proc. Natrium. Das letzte Destillat B. wurde ebenfalls mit Natriumcarbonat schwach übersättigt, zur Trockne gebracht und mit abs. Alkol behandelt. Das darin lösliche (IV.) wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols zur Analyse verwandt. IV. Die 0,1970 Grm. konnten nach dem Trocknen ohne Verlust geschmolzen werden. Sie hinterliessen nach dem Glühen 0,1277 Grm. Natriumcarbonat, entspricht 0,055417 Grm. = 28,1 Proc. Natrium. Aus diesen Resultaten folgt, dass die Hauptmenge der Salze (II., III. und IV., also etwa 4/5 vom Ganzen fast reines Natrium-*Acetat* war, welches 28,0 Proc. Natrium enthält, und dass der kleine Theil (I.), also etwa 1/5 vom Ganzen, aus einem Gemisch der Natriumsalze von Essigsäure und noch unveränderter Quartenylsäure (welches 21,3 Proc. Natrium verlangt) bestanden hat. Darnach kann es aber keinem Zweifel unterliegen, dass als Zersetzungsproduct der Quartenylsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat *nur Essigsäure* gebildet wird, nach der Gleichung: $C_4H_5O_2, K + KOH + OH^2 = 2(C_2H_3O_2, K) + 2H$. Die Quartenylsäure stimmt darin also vollständig überein mit der einen von den beiden bekannten metameren Säuren, nämlich der Tetracrylsäure („feste Crotonsäure"), unterscheidet sich darin aber von der andern, der Methacrylsäure, welche mit Kalihydrat geschmolzen Ameisensäure und Propionsäure liefert.

5. *Tetracrylsäure.* („Feste Crotonsäure"). $C_4H_6O_2$. Dieselbe entsteht aus der Monochlortetracrylsäure auf ganz analoge Weise und unter analogen Umständen, wie die Quartenylsäure aus der Monochlorquartenylsäure. Die mit Natriumamalgam behandelte wässrige Lösung des Natriumsalzes, bis eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung eintritt, wurde vom Quecksilber abgegossen, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Destilliren des Aethers im Wasserbade bleibt die Säure geschmolzen zurück. Sie erstarrte sehr rasch beim Erkalten zu farblosen Nadeln. Eine damit vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ergab denselben zu 79,5° und den Erstarrungspunkt zu 78°. Die Krystalle erwiesen sich ausserdem als frei von Chlor. Da der Schmelzpunkt der sogen. „festen Crotonsäure" aber bei 72° und ihr Erstarrungspunkt bei 70,5 liegt, so konnte die beobachtete Abweichung wohl in der Beimengung einer höher schmelzenden Verbindung begründet sein. Die Krystallmasse wurde deshalb zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt. Die den grösseren Theil ausmachenden, zuerst ausgeschiedenen Krystalle, welche dicke, farblose Tafeln des monoklinen Systems darstellten, besassen nun in der That den Schmelzpunkt 71°,5, den Erstarrungspunkt 70° und ausserdem den corr. Siedepunkt 187°,4, wie ihn die Säure aus Cyanallyl zeigt. Mit den späteren Krystallisationen stieg der Schmelzpunkt und betrug bei der letzteren 81—81,5°, ohne

dass äusserlich eine Veränderung an denselben wahrzunehmen gewesen wäre. Die Analyse dieser Partie ergab folgende Zahlen: 0,1995 Grm. der geschmolzenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0,4092 Grm. Kohlensäure, entspr. 0,1116 Grm. = 55,9 Proc. Kohlenstoff und 0,1148 Grm. Wasser, entspr. 0,012756 Grm. = 6,4 Proc. Wasserstoff; also im Kohlenstoff eine Abweichung von nur 0,1 Proc., im Wasserstoff von 0,6 Proc. von der Zusammensetzung der Tetracrylsäure. Daraus geht schon zur Genüge hervor, dass die höher schmelzenden Krystalle zum grössten Theil noch aus Tetracrylsäure bestanden, und dass die Ursache des erhöhten Schmelzpunktes der Beimengung einer Säure zuzuschreiben ist, deren Kohlenstoffgehalt etwas grösser, deren Wasserstoffgehalt aber geringer und deren Schmelzpunkt beträchtlich höher sein muss, als der der Tetracrylsäure. Es wurden nun sämmtliche Krystallisationen vom Schmelzpunkt über 72° und bis 81° vereinigt und destillirt. Sie gingen zwischen 170° und 184° über. Die von 170—175° destillirte Portion besass einen Schmelzpunkt von 72—75° und ergab bei der Analyse 56,5 Proc. Kohlenstoff und 6,8 Proc. Wasserstoff, während die von 175—184° destillirte Portion einen Schmelzpunkt von 77—80° besass und bei der Analyse 56,3 Proc. Kohlenstoff und 6,5 Proc. Wasserstoff besass. Diese Resultate bestätigen die oben ausgesprochene Vermuthung im Betreff der Zusammensetzung der Verunreinigung und zeigen, dass der Siedepunkt derselben jedenfalls niedriger, als der der Tetracrylsäure sein wird.

6. *Tetrolsäure* $C_4H_4O_2$. Diese Säure entsteht aus der Monochlortetracrylsäure, wenn deren Aether durch überschüssige Kalilauge zersetzt wird. Dabei geht die Monochlortetracrylsäure unter Austritt von Chlorwasserstoff in Tetrolsäure über. Zu ihrer Darstellung kann man bequem das ölförmige Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure, also das Gemenge von Monochlorquartenylsäure- und Monochlortetracrylsäure-Aether verwenden. Man versetzt dasselbe mit einer etwas grösseren Menge Kalilauge, als zur völligen Zersetzung der Aether nöthig ist, fügt noch etwas Alkohol hinzu und erwärmt den an einem umgekehrten Kühler befestigten Kolben so lange im Wasserbade, bis das ölförmige Product verschwunden ist. Sollte die Flüssigkeit, ehe dies geschieht, neutral geworden sein, so fügt man noch etwas Kalihydrat hinzu, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss, da durch einen solchen die Tetrolsäure selbst wieder verändert wird. Der Inhalt des Kolbens wird nun destillirt bis kein Alkohol[1]) mehr übergeht, dann mit Schwefelsäure übersättigt und abermals destillirt, bis die als Aether vorhanden gewesene und durch diese Operationen nicht veränderte Monochlorquartenylsäure völlig übergegangen ist. Der saure Rückstand wird

1) Mit diesem destillirt eine kleine Menge eines durch Vermischen mit Wasser und nachheriges Schütteln mit Aether zu erhaltenden, lauchartig riechenden chlorhaltigen Oels, wahrscheinlich identisch mit dem, welches beim Behandeln der Aether mit Salzsäure übrig bleibt.

mit alkoholfreiem Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und im Wasserbade vom Aether befreit. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrende bräunlich gefärbte chlorfreie Rückstand kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten werden und stellt nun die reine Säure dar. Die Tetrolsäure krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche in Wasser sehr leicht löslich und in feuchter Luft zerfliesslich sind. In Alkohol und Aether ist sie gleichfalls leicht löslich. Sie schmilzt, wenn über Schwefelsäure völlig getrocknet, bei 76°,5 und erstarrt vollständig wieder bei 70°,5. Sie siedet bei 203° corr. und destillirt unverändert über, beim Erkalten sofort wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Sie geht aus der Monochlortetracrylsäure hervor nach der Gleichung: $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$.

Um dieser Gleichung gemäss die Tetrolsäure direct aus der Monochlortetracrylsäure zu erzeugen, wurden 2 Grm. der Letzteren mit dreimal so viel Kalihydrat, als zur Neutralisation hingereicht hätte, in wässriger Lösung 12 Stunden im Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers behandelt. Darauf wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und mit reinem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb *nur sehr wenig* krystallisirte Säure, welche sich als völlig chlorfrei erwies (alle Monochlortetracrylsäure war also unter Bildung von Kaliumchlorid zersetzt worden), und nachdem sie auf Fliesspapier über Schwefelsäure völlig getrocknet worden war, den Schmelzpunkt 76° zeigte. Da sie auch ausserdem zerfliesslich wie die Tetrolsäure war, so ist es offenbar, dass sie aus derselben bestand. Der Grund, weshalb trotz der völligen Zersetzung der Monochlortetracrylsäure durch die Kalilauge doch nur so sehr wenig Tetrolsäure erhalten wurde, kann nur in einer weiteren Zersetzbarkeit auch dieser Säure durch überschüssige Kalilauge begründet sein. Da aber andere fette Zersetzungsproducte nicht aufgefunden werden konnten, so können es nur flüchtige sein, welche dabei entstehen, vermuthlich *Kohlensäure* und *Aceton,* welche nach der Gleichung: $C_4H_4O_2 + OH_2 = CO_2 + C_3H_6O$ aus ihr hervorgehen.

III. *Ueber das Diäthyldiacetsäure-Amid und die Einwirkung von Ammoniak auf Aethyldiacetsäure-Aether in der Hitze.* Die Einwirkung des conc. Ammoniaks auf Aethyldiacetsäure-Aether bei gewöhnlicher Temperatur verläuft bekanntlich so, dass 2 Producte etwa zu gleichen Mengen entstehen: ein in Wasser *lösliches Amid* ($C_6H_{11}NO_2$), welches unter Zutritt von 1 Mgt. Ammoniak und Austritt von 1 Mgt. Alkohol entsteht und ein in Wasser *unlösliches* Amid ($C_8H_{15}NO_2$), welches unter Zutritt von 1 Mgt. Ammoniak und Austritt von 1 Mgt. Wasser gebildet wird. Das Erstere kann also als das Amid der Aethyldiacetsäure, das Letztere als das Amid der Diaethyldiacetsäure oder aber als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure angesehen werden[1].

1) d. Zeitschr. 2, 5.

Zur Entscheidung der Frage, ob die eine oder die andere Auffassung für das unlösliche Amid die richtigere sei, wurden folgende Versuche unternommen.

1. Wird das unlösliche Amid in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt, oder werden die Gefässe öfters geöffnet, so bemerkt man zugleich mit dem allmählichen Flüssigwerden kleiner Mengen der Krystalle das Auftreten von Ammoniak. Es lag der Gedanke nahe, dass diese Veränderung des Amids durch die Feuchtigkeit bewirkt werde und dasselbe schon durch Wasser, rascher wahrscheinlich wässrige Säuren unter Bildung von Ammoniak wieder in Aethyldiacetsäureäther übergehe, aus welchem es durch Ammoniak unter Austritt von Wasser gebildet wurde. Der Versuch hat, was die Wirkung der verdünnten Säuren anlangt, diese Vermuthung bestätigt. 2 Grm. des unlöslichen Amids wurden mit verdünnter Salzsäure in einen verschliessbaren Cylinder einen Tag lang öfters durchgeschüttelt. Bald nach dem Zusammensein schon begann die Verflüssigung der Krystalle, allmählich verschwand der eigenthümliche Geruch des Amids und dafür trat derjenige des Aethyldiacetsäureäthers auf. Das schliesslich übriggebliebene Oel wurde von der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt und entwässert. Es betrug 1,5 Grm. und ging beim Rectificiren zwischen 175° und 196° über. Seine Analyse ergab, dass es fast reiner Aethyldiacetsäureäther war. Der wässrige salzsaure Rückstand hinterliess nach dem Eindampfen zur Trockne 0,75 Grm. in absoluten Aether unlöslichen, reinen Salmiak. Wenn die Zersetzung nach der Gleichung: $C_8H_{15}NO_2 + OH_2 + HCl = C_8H_{14}O_3 + NH_4Cl$ verlaufen wäre, so hätten 2 Grm. Aethyldiacetsäureäther und 0,7 Grm. Salmiak erhalten werden müssen. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das unlösliche Amid nicht als das Aethylamid der Aethyldiacetsäure, sondern als das Amid der Diäthyldiacetsäure anzufassen ist.

2. Es wurden 6 Grm. des unlöslichen Amids mit 27 Grm. Wasser in ein Rohr eingeschlossen und zunächst im Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde das Rohr wieder erkalten gelassen, wobei die zu einem Oel geschmolzenen Krystalle, vornehmlich beim Schütteln, wieder erstarrten; aber schon nach 4stündigem Erhitzen fand dies nicht mehr statt, zugleich hatte das Oel an Volumen abgenommen. Es wurde die Erhitzung während mehrerer Tage fortgesetzt und allmählich im Luftbad die Temperatur bis 130° gesteigert, so lange nämlich, als noch eine Volumabnahme des Oels zu bemerken war. Das Volumen der nun verbleibenden öligen Flüssigkeit betrug ein Dritttheil vom Volumen der angewandten geschmolzenen Krystalle. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme war kaum ein Druck wahrnehmbar, der Inhalt roch stark ammoniaklisch. Derselbe wurde in ein Kölbchen gespült und das Oel mit dem Kühler überdestillirt. Da der wässrige Theil des Destillats viel Ammoniumcarbonat enthielt, so wurde das gesammte Destillat mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht, was unter starkem Aufbrausen von Kohlensäure stattfand, und abermals destillirt. Die Menge des über Chlorcalcium ent-

wässerten Oels betrug 3 Grm. und destillirte von 78—208° über. Es enthielt ausser einer kleinen Menge Alkohol hauptsächlich Aethilaceton und wenig höher siedendes Product. Der erste wässrige Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade langsam zur Trockne gebracht und ergab 1 Grm. des löslichen fein krystallinischen Amids der Äthyldiacetsäure mit all seinen charakteristischen Eigenschaften. Der Verlauf der Einwirkung war also der Hauptsache nach so, dass ein Theil des unlöslichen Amids unter Wasseraufnahme und Alkoholbildung in das lösliche Amid überging nach der Gleichung: $C_8H_{15}NO_2 + OH_2 = C_6H_{11}NO_2 + C_2H_6O$ und ein Theil von diesem durch weitere Aufnahme von Wasser in Aethylaceton, Kohlensäure und Ammoniak verwandelt wurde nach der Gleichung; $C_6H_{11}NO_2 + OH_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3$. Das diese Zersetzung des löslichen Amids in der That statthat, dieses sowohl als das, warum es dieselbe nur theilweise erleidet, haben zwei vergleichende Versuche gelehrt. In dem einen wurde lösliches Amid mit der 16-fachen Menge reinen Wassers in ein Rohr eingeschlossen und während 9 Stunden auf 135° erhitzt. Das Resultat war eine theilweise Zersetzung desselben nach obiger Gleichung in Aethylaceton und Ammoniumcarbonat. Der Grund, warum eine vollständige Zersetzung bei dieser Temperatur nicht statthatte, konnte in der Bildung des Ammoniumcarbonats begründet sein, und in der That blieb lösliches Amid mit einer wässrigen mässig conc. Lösung von Ammoniumcarbonat in gleicher Weise behandelt, fast vollständig unverändert. Was die geringe Menge höher siedendes Product war, welches bei der Zersetzung des unlöslichen Amids im oben angeführten Versuche mit erhalten wurde, konnte seiner geringen Menge halber hier nicht entschieden werden. Um dasselbe in grösserer Menge zu erhalten, wurde nicht erst das unlösliche Amid dargestellt, sondern sogleich die Materialien dazu, Ammoniak und Aethyldiacetsäureäther auf einander wirken gelassen.

3. Aethyldiacetsäureäther wurde mit dem 4—5fachen Volum conc. wässrigen Ammoniaks in Röhren eingeschlossen und im Oelbad während mehrerer Tage von 100° auf 120° erhitzt, nämlich so lange, bis die Volummenge des Aethers sich nicht mehr verminderte. Es war diess der Fall, wenn die gute Hälfte seines ursprünglichen Volumens verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit so vollständig als möglich vom aufschwimmenden Oel getrennt, dieses zunächst einmal mit reinem Wasser, ein zweitesmal mit schwefelsäurehaltigem destillirt und dann entwässert. 65 Grm. angewandter Aether gaben so 20 Grm. ölförmiges Product. Als die wässrige Lösung destillirt wurde, ging sehr viel Alkohol mit nur wenig Oel in Lösung über, ausserdem war an das mit destillirendem Ammoniak eine beträchtliche Menge Kohlensäure gebunden. Das ölförmige Product zeigte sich bei der Rectification aus 3 Partien bestehend, aus einer etwas über 100° siedenden, aus einer zwischen 190 und 200° destillirenden und aus einer von 200—215° übergehenden. Die mittlere bestand aus noch unzersetzt gebliebenem Aethyldiacetsäure-

äther, sie wurde abermals mit conc. Ammoniak eingeschlossen und weiter zersetzt. Die niedrigst siedende Portion war wahrscheinlich Aethylaceton, sie wurde durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit in eine krystallinische Verbindung übergeführt, welche nach dem Abfiltriren und Abpressen durch Kochen mit Natriumcarbonat wieder zersetzt wurde. Das übergehende Oel, welches leichter als Wasser war, wurde mit Chlorcalciumlösung geschüttelt, entwässert und rectificirt. Es ging zwischen 100 und 102° über und war *Aethylaceton*. Die etwa 8 Grm. betragende Menge höchst siedendes Product wurde wiederholt destillirt, und schliesslich, da vermuthet wurde, dass es der von Frankland und Duppa beobachtete Diäthyldiacetsäureäther ($C_{10}H_{18}O_3$)[1]) vorzüglich sein möchte, welcher zwischen 210—212° destillirt, das zwischen diesen Temperaturen übergehende analysirt. Es wurden erhalten 63,9 Proc. Kohlenstoff und 9,9 Proc. Wasserstoff, während der Diäthyldiacetsäureäther 64,5 Proc. Kohlenstoff und 9,7 Proc. Wasserstoff verlangt. Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass in der That dies Product *Diäthyl-diacetsäureäther* ist.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass bei der Zersetzung des Aethyldiacethsäureäthers durch Ammoniak in höherer Temperatur oder auch bei der Zersetzung des unlöslichen Amids (Diäthyl-diacetsäure-Amid) durch Wasser in der Wärme neben löslichem Amid) (Aethyl-diacet-Amid) eine geringe Menge von Diäthyl-diacetsäureäther entsteht nach den Gleichungen: $2C_8H_{14}O_3 + NH_3 = C_{10}H_{18}O_3 + C_6H_{11}NO_2 + OH_2$. $2C_8H_{15}NO_2 + OH_2 = C_{10}H_{18}O_3 + C_6H_{11}NO_2 + NH_3$.

Untersuchungen über die Allylgruppe.

1. *Umwandlung des Allylalkohols in normalen Propylalkohol.* Von B. Tollens. — Wie auf S. 457 des vorigen Jahrgangs dieser Zeitschrift angegeben, habe ich durch Einwirkung von Kalihydrat auf Allylalkohol neben anderen Producten ein Alkoholgemenge erhalten, welches durch Ueberführung in Bromüre und Fractionirung derselben sich in Aethylbromür und Propylbromür zerlegen liess. Zur genaueren Nachweisung des Propylbromür habe ich eine andere Portion des rohen Alkoholgemenges durch Behandeln mit Essigsäure und Salzsäure in Acetat übergeführt, und neben dem bei 70—75° siedenden Aethyl-Essigäther genau bei 100—102° siedenden Essigsäure-Propyläther (Gefunden C 58,54—59,09 Proc., H 10,35—10,50 Proc., Dampfdichte 3,50) erhalten. Aus diesem Acetat wurde mit Kali der Alkohol abgeschieden, und dieser mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt; hierbei entstand kaum Kohlensäure, wohl aber zeigte sich ein

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 138, 208.

aldehydartig riechender Körper. Die abdestillirte Säure lieferte ein Baryumsalz von 48,67 Proc. Baryum, und ein Silbersalz von 50,94 Proc. Silber, was auf die entsprechenden Propionsäuresalze passt, womit auch die Eigenschaften derselben übereinstimmen. Ich kann also die früher angegebenen Beobachtungen bestätigen, nach denen beim Schmelzen mit Kali aus Allylalkohol normaler Propylalkohol ohne Isopropylalkohol gebildet wird, indem sich 2 Wasserstoff anlagern. Dies gestattet den Schluss, dass der Allylalkohl wie der Propylalkohol ein primärer Alkohol ist, oder dass in ihm die Hydroxylgruppe sich an einem seitlichen Kohlenstoffatom befindet. Ueber die Nebenproducte dieser Reaction kann ich kurz folgendes mittheilen. Aus den höheren Alkoholen (diese Zeitschr. N. F. 6, 450) habe ich nach dem Ueberführen in Essigäther zwischen 155° und 165° und 195—205° siedende Fractionen erhalten, welche annähernd auf $C_2H_3(C_6H_{11})O_2$ und $C_2H_3(C_9H_{13})O_2$ passende Zahlen gaben, also auf die Gegenwart von Mesityloxyd und Phoron oder Isomeren in dem Gemenge deuten. Ferner entstehen bei der Einwirkung von Kali auf Allylalkohol verschiedene Säuren, ausser Ameisensäure glaube ich, Propionsäure nachgewiesen zu haben, sowie ich hochsiedende syrupförmige Säuren erhielt, welche nicht krystallisirende Salze lieferten; die Analysen der bei 230—270° siedenden Säure führten zur Formel $C_9H_{14}O_2$, diejenigen der Salze dagegen merkwürdigerweise zu $C_8H_{14}O_3$, was ich bis jetzt nicht erklären kann.

2. *Ueber die Oxydation des Allylalkohols.* Von A. Rinne und B. Tollens. — Der jetzt mit Leichtigkeit in Menge zu erhaltende Allylalkohol schien uns ein reichliches Material zur Darstellung der Acrylsäure zu bieten. Deshalb erwärmten wir 15 Grm. Allylalkohol mit 45 Grm. Kaliumbichromat und 60 Grm. Schwefelsäure, welche zuerst mit ihrem 6fachen Volum Wasser, nachher sogar mit einem Liter verdünnt wurde. Stets trat sogleich starker Acroleïngeruch auf, und in der concentrirteren Mischung waren zugleich weisse Flocken und Kohlensäureentwicklung zu bemerken, was bei der später angewandten Verdünnung nicht mehr sich zeigte. Die entstandene Säure wurde abdestillirt und in das Bleisalz übergeführt, dieses krystallisirte beim Eindampfen in Nadeln und aus der Lösung war beim Eindampfen bis zuletzt, ein wenig unkrystallisirbaren Rückstand abgerechnet, nichts anders als solche Nadeln zu gewinnen. Die Krystalle erwiesen sich jedoch als reines *ameisensaures Blei.* (Gefunden 69,12 bis 69,16 Proc. Blei.) Dass auf diese Weise grössere Mengen von Acrylsäure nicht dargestellt werden können,[1]) ist hierdurch erwiesen, ob jedoch sehr geringe Menge derselben entstanden waren, blieb unentschieden, da das acrylsaure Blei, obgleich in reinem Zustande schön krystallisirend, in unreinem Zutande gern amorph bleibt, also in dem

1) Mit Herrn Münder ist der Eine von uns beschäftigt, die Acrylsäure durch Oxydation des Allylalkoholchlorürs oder Bromürs und Behandlung des Productes mit Natriumamalgam darzustellen.



letzten gummiartigem Rückstande enthalten sein konnte.[1]) Aus theoretischen Gründen schien es wichtig, die Gegenwart oder Abwesenheit von Essigsäure in den Oxydationsproducten mit Sicherheit darzuthun, deshalb hat der Eine von uns (T.) den Versuch wiederholt, und das aus 40 Grm. Allylalkohol auf gleiche Weise erhaltene saure Destillat theilweise direct auf das Bleisalz verarbeitet (gef. 68,95 Proc. Blei), theilweise erst mit Quecksilberoxyd von Ameisensäure befreit und dann das Bleisalz hergestellt. Auf letztere Weise resultirte eine sehr geringe Quantität einer gummiartigen Masse, in welcher die *Abwesenheit* der *Essigsäure* aufs bestimmteste (absolutes Fehlen der Essigäther- und Kakodylreaction) nachgewiesen wurde. Mit salpetersaurem Silber, nicht aber mit Quecksilberoxyd entstand dagegen geringe Reaction.

3. *Ueber das Allylcyanür oder Crotonitril.* Von A. Rinne und B. Tollens. — Bei Fortführung der auf S. 104 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift angegebenen Versuche sind wir zur Darstellung des reinen Allylcyanürs gelangt. Wie dort angegeben hatten wir dasselbe zuerst nicht frei von Allylalkohol erhalten, desshalb liessen wir bei neuen Darstellungen Aethyl- oder Allylalkohol ganz fort, und erhitzen nicht mehr Allylchlorür, sondern aus Allylalkohol dargestelltes reines Allyljodür mit *reinem* gepulverten Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren auf 110⁰. Nach 2 Tagen wurde mit Wasser verdünnt gewaschen und getrocknet, doch da noch etwas Jod in dem Product enthalten war, dasselbe noch einmal mit frischem Cyankalium auf dieselbe Weise behandelt. Das rohe Allylcyanür wurde durch fractionirte Destillation in einen kleinen zwischen 90° und 100° und einen grösseren, höher siedenden getrennt, welcher letztere nach dem Behandeln mit wenigen Tropfen Salpetersäure (wodurch der Geruch modificirt wurde, und einigen Destillationen fast ganz zwischen 116° und 118° überging. Die Analyse dieses Antheiles gab auf die Formel $C_3H_5.CN$ passende Zahlen (C 70,9 und 71,5 Proc., H 7,59 und 7,81 Proc., N 21,15 Proc.), der Geruch ist nicht unangenehm lauchartig. Mit alkoholischem wie mit wässrigem Kali haben wir das Allylcyanür in zugeschmolzenen Röhren auf 100—110° erhitzt. Beim Destilliren des rohen Kalisalzes mit Schwefelsäure erstarrte die Crotonsäure theilweise schon im Kühler, und aus wässriger Lösung erhielten wir sie in bei 71—72° schmelzenden grossen Krystallen, deren Silbersalz 55,68 und 56,04 Proc. Silber hinterliess. Es ergiebt sich also völlige Identität unseres Cyanürs mit dem von Will und Körner erhaltenen, sowie unserer Säure mit der von denselben Forschern wie Claus und Bulk dargestellten *Crotonsäure,* welche bekanntlich auch von Kekulé aus Aldehyd erhalten wurde. In dem zwischen 90 und 100° siedenden Antheile wird, wie der penetrante Geruch andeutete, etwas des Lieck'e'schen Allylcyanürs enthalten sein.

---

1) Eine Ausschüttelung der abdestillirten Chromsäuremischung mit Aether lieferte nur sehr wenig syrupförmige saure Flüssigkeit.

4. *Ueberführung des Allylalkoholchlorür in das isomere Dichlorhydrin.* Von G. Münder und B. Tollens. — Wie von dem Einen von uns angegeben (diese Zeitschr. N. F. 5, 174) kann man aus nach Berthelot dargestelltem Dichlorhydrin eine bei 174⁰ und eine bei 182⁰ siedende Fraction abscheiden; wie derselbe vermuthete und dies von Müller und Hübner (diese Zeitschr. N. F. 6, 343) nachgewiesen ist, ist die erstere das eigentliche aus Epichlorhydrin und Salzsäure entstehende Dichlorhydrin und die zweite musste identisch mit dem Additionsproducte $C_3H_6Cl_2O$ aus Allylalkohol und Chlor sein. Obgleich das rohe Dichlorhydrin ein Gemenge ist, wird bekanntlich ein constant siedendes Epichlorhydrin erhalten, also muss der bei 182⁰ siedende Antheil durch Verlust von HCl ebenfalls in gewöhnliches Epichlorhydrin übergehen, welches darauf nur das bei 174⁰ siedende Dichlorhydrin liefert. Wir haben dies an der mit *Allylalkohol* hergestellten Verbindung geprüft und in der That hieraus durch Zersetzung mit Kali bei 115—118⁰ siedendes Epichlorhydrin erhalten, welches seinerseits durch Anlagern von Salzsäure unter Erwärmung in völlig bei 172—174⁰ siedendes Dichlorhydrin sich umwandelte. Somit ist aus dem Allylalkoholchlorid sein 9⁰ tiefer siedendes Isomeres entstanden durch Abspalten und Wiederanlagern von Salzsäure nach folgenden Gleichungen:

$$\left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CHCl \\ CH_2OH \end{matrix}\right. - HCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ \left.\begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}$$

Allylalkoholchlorid (182°) Epichlorhydrin

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \left.\begin{matrix} CH \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \end{matrix} + HCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

Epichlorhydrin Dichlorhydrin (174°).

5. *Ueber die Bestimmung von Chlor, Brom, Jod nach Carius.* Von B. Tollens. — Aufmerksam gemacht durch mehrfachen Verlust beim Erhitzen von Glaskügelchen mit bromhaltigen Substanzen im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber, habe ich das Verhalten der leeren Kügelchen unter diesen Umständen näher geprüft. Kügelchen aus gewöhnlichem Glase verloren beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf 160⁰ und besonders auf 220⁰ nicht unbedeutend an Gewicht, solche vom böhmischen Glase dagegen fast gar nichts. So verloren erstere z. B. bei 160⁰ 0,0071 Grm., bei 220⁰ 0,029 Grm., böhmische dagegen erst bei 6stündigem Erhitzen auf 220⁰ 0,0008 Grm. und ein anderes 0,0012 Grm. Man muss also sich bei Chlorbestimmungen nach Carius gänzlich der Röhrchen aus gewöhnlichem Glase enthalten, kann dagegen solche aus böhmischen Glase bei nicht sehr hoher Temperatur unbedenklich verwenden. Wie ein Verdampfen der Salpetersäure zeigte, wird der Verlust durch Auflösen des Alkali des Glases verursacht.

Ueber die Constitution der Allylverbindungen und der Crotonsäure. Von B. Tollens. — Von der Voraussetzung ausgehend, dass der Allylalkohol ein primärer Alkohol ist (Umwandlung in Propionsäure und Propylalkohol), und dass seine zwei durch Brom zu bindenden Affinitäten an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, vielleicht doppelte Bindung veranlassend, sich befinden, kann man seine Structur durch folgende Formeln (diese Zeitschr. N. F. 6, 268) (Ann. Ch. Pharm. 156, 159) ausdrücken:

$$\text{I. } CH_2{=}CH{-}CH_2OH. \quad \text{II. } CH_3{-}CH{=}CH.OH$$

erstere ist die bis jetzt fast allgemein angenommene, die zweite lässt sich nach den von Kekulé an der Crotonsäure erhaltenen Resultaten vertheidigen, wie sie auch Wislicenus (Deut. chem. Ges. 1871. S. 523) annimmt, doch möchten die Schwierigkeiten, die Constitution der Acrylsäure [1]) zu erklären, wohl nicht sehr für sie sprechen. Ich glaube, dass die von Rinne und mir ausgeführten Versuche über die Oxydation des Allylalkohol entschieden für die erste Formel zeugen. In Formel II ist die Gruppe CH_3 vorhanden, und sie nach Art der Lagerung des Alkohols mit mehr Kohlenstoff verbunden; wie beim Alkohol wird auch beim Allylalkohol die Oxydation in der Nähe der Hydroxylgruppe beginnen, also jedenfalls Gelegenheit zur Bildung einer die Gruppe CH_3 enthaltenden Säure sein, nämlich der Essigsäure. Diese ihrerseits ist so beständig, dass sie in den Oxydationsproducten sich finden muss, wenn sie zu irgend einer Zeit vorhanden war, und ihre Abwesenheit in den oben beschriebenen Versuchen, spricht entschieden gegen die CH_3 enthaltende Formel II und für die Formel I. [2]) Dann ist Acrylsäure $CH_2{=}CH{-}COOH$, Allyljodür $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ und die aus letzterem entstandene Crotonsäure $CH_2{=}CH{-}CH_2COOH$. Für das Resultat der von Kekulé (Deut. chem. Ges. 1870, S. 609) ausgeführten Schmelzung der Crotonsäure mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, fehlt die Erklärung; übrigens finden bei solchen in hoher Temperatur ausgeführten Schmelzungen jedenfalls leichter innere Umsetzungen Statt, als bei einer Reihe in niederer Temperatur (die höchste in Anwendung kommende ist 110°) vor sich gehender Reactionen, wie sie bei der Umwandlung von Allylalkohol und Crotonsäure in Anwendung kommen.

Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak. Heinrich Struve. — Verf. kommt nachdem er bei allen atmosphärischen Niederschlägen Wasserstoffsuperoxyd gefunden hat (siehe diese Zeitschr. N. F. 5, 384) zu dem Schluss, dass bei jeder Verbrennung wie der Athmung Ozon, salpetrigsaures Ammoniak und *Wasserstoffsuperoxyd* (s. Meissner, Untersuchungen über den Sauersoff. Hannover 1863, S. 283.) gleichzeitig gebildet werden, wovon freilich meist nur salpetrigsaures Ammoniak der Untersuchung zugänglich ist. Athmet man in ein feuchtes Becherglas so kann man (s. A. Schmidt, über das Ozon im Blute) in dem Wasser desselben salpetrige Säure durch Jodkalium, Ammoniak durch das Nessler'sche Reagenz nachweisen. Ebenso im Speichel.

(Bull. de l'acad. de St Petersburg, 15 p. 325.)

---

1) Formeln, wie sie Wislicens für die Acrylsäure, Glycerinsäure u. s. w. giebt, sind zwar völlig entsprechend, und jedenfalls sind Körper von dieser Structur mit sauren Eigenschaften begabt, doch glaube ich, muss man mit ihrer Anwendung vorsichtig sein. Ein Beispiel einer solchen Säure scheint mit die Benzilsäure zu sein, für welche ich die Grimaux-Kekulé'sche Formel beibehalten oder vielleicht folgende annnehmen möchte, nach welcher sie nur 1atomig sein kann.

$$C_6H_5.CH\overset{O}{\underset{O}{}}COH.C_6H_5.$$

2) Auch nach der Bildung aus Glycerin und Oxalsäure scheint mir der Allylalkohol nicht $CH_3{-}CH{=}CH_2OH$ sein zu können, da man nicht einsieht, wie die Gruppe CH_2OH zu CH_3 reducirt werden soll.



Ueber die Wirkung von Hitze auf salpetrigsaures Silber. Von Edw. Divers. — Die Producte, welche sich beim Erwärmen von salpetrigsaurem Silber bilden sind: salpetersaures Silber, metallisches Silber und Oxyde des Stickstoffs, aber die Mengenverhältnisse dieser Körper und auch die Zusammensetzung der entweichenden Gase variiren beträchtlich bei verschiedenen Versuchen. Wenn salpetrigsaures Silber in einem offenen Tiegel oder Uhrglase allmälig erhitzt wird, so beginnt sich es da, wo es in Berührung mit dem heissen Tiegel ist grau zu färben und giebt rothe Dämpfe ab, dann geht es in einen halbgeschmolzenen Zustand über, wird darauf wieder fest, weisslich grau in einigen Theilen, grünlich gelb in andern und giebt noch fortdauernd einige Dämpfe ab. Schliesslich werden auch die gelben Theile grau. Wird das Salz in einer offenen Schale im Luftbade auf irgend eine zwischen 85 und 140° liegende Temperatur erhitzt, so verliert es fast unmerkbar seine charakteristischen Eigenschaften, wird hellgrau und unkrystallinisch ohne Schmelzung und wahrnehmbare Veränderung seines Volumens. Quantitative Versuche zeigten, dass in beiden Fällen die Zersetzung fast glatt nach der Gleichung

$$3NO_2Ag = N_2O_3 + 2Ag + NO_3Ag$$

stattfindet. — Wird statt des offenen Gefässes ein gut bedeckter Tiegel angewandt, so dass die gasförmigen und festen Zersetzungsproducte länger mit einander in Berührung bleiben, so findet ein geringerer Gewichtsverlust und eine vermehrte Bildung von salpetersaurem Silber statt. Die Reaction verläuft dann nahezu, aber nicht ganz glatt nach der Gleichung

$$2NO_2Ag = NO + Ag + NO_3Ag.$$

Wird endlich das Salz längere Zeit in einer feuchten Atmosphäre oder im Wasserdampf auf 98—140° erhitzt, so zersetzt es sich fast vollständig nach der Gleichung

$$NO_2Ag = Ag + NO_2.$$

(Chem. Soc. J. 9, 85.)

Untersuchungen über eine neue Gruppe von Colloïdsubstanzen, welche Quecksilber und gewisse Glieder der Reihe der Fettsäure-Ketone enthalten. Von J. Emerson Reynolds. — 40 Grm. reines Quecksilberchlorid werden in ungefähr 500 Cc. heissen Wassers gelöst und die Flüssigkeit erkalten gelassen. 29 Grm. Kalihydrat werden darauf in ungefähr 300 Cc. Wasser gelöst. Man bringt dann 14—40 Cc. Aceton in einen geräumigen Ballon, verdünnt mit 250 Cc. Wasser, setzt ungefähr 150 Cc. der Kalilösung hinzu und giesst dann 250 Cc. der Quecksilberlösung allmälig in die Mischung. Im Anfang findet die Wiederauflösung des zuerst gefällten Quecksilberoxyds nur langsam statt, wenn die Mischung nicht erwärmt wird, nach einiger Zeit erfolgt sie rasch, wenn der Kolbeninhalt stark geschüttelt wird. Wenn die erste Hälfte der Quecksilberlösung zugesetzt ist, fügt man vorsichtig die übrigen 150 Cc. Kalilauge und dann in derselben Weise wie vorher den Rest des Quecksilberchlorids hinzu. Die in der Regel etwas trübe Flüssigkeit wird filtrirt und dann in einen grossen Dialysator gebracht, der in ein grosses Gefäss mit destillirtem Wasser gesetzt wird. Nach zwei Tagen enthält das Wasser eine grosse Menge von Chlorkalium, etwas Kalihydrat aber nur sehr wenig Quecksilber. Man setzt die Operation fort und erneuert zweimal täglich das Wasser, bis dieses mit Silberlösung keine Trübung mehr giebt. Im Dialysator bleibt dann eine reine Lösung des neuen Körpers, die frei von Geruch nach Aceton sein muss und beim Verdunsten einer Probe auf dem Platinblech und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen darf. Zur Analyse wurde die so bereitete Lösung in 2 Theile getheilt, der eine sehr vorsichtig zur Trockne verdunstet und der harzige Rückstand fein gepulvert und sorgfältig getrocknet. Die andere Hälfte wurde durch Zusatz von verdünnter Essigsäure gefällt, der gallertartige Niederschlag mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe rasch filtrirt und gewaschen und darauf getrocknet. Das Trocknen geschah in beiden Fällen zuerst im Vacuum über Schwefel-

säure und schlieslich im Wasserbade. Die Verbindung erträgt sehr gut eine Temperatur von 100°. Die Analyse zeigte, dass die auf beide Weisen abgeschiedenen Verbindungen identisch und nach der Formel $[(CH_3)_2CO]_2Hg_3O_3$ zusammengesetzt sind. In der Lösung ist unzweifelhaft ein wenig beständiges Hydrat dieses Körpers enthalten. Die Lösung reagirt neutral. Wenn sie 5 Proc. der wasserfreien Verbindung enthält und ganz rein ist, bleibt sie 12 oder 14 Tage ganz klar, aber dann wird sie weniger flüssig, bis sie schliesslich ganz zu einer dicken Gallerte gesteht. Derselbe Effect wird in wenig Secunden bewirkt, durch den Zusatz sehr kleiner Mengen der folgenden Körper: Salzsäure, Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure (unvollständig), Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Quecksilberchlorid, essigsaures Natrium und andere neutrale Salze. Auch durch Berührung mit gewissen unlöslichen Substanzen, wie kohlensaures Calcium, Thonerde tritt Gelatiniren ein. Ebenso beim Erwärmen auf 50°. Durch metall. Kupfer lässt sich weder in der klaren Flüssigkeit noch in der Gallerte Quecksilber erkennen. — Eine durch Verdunsten erhaltene 8 proc. Lösung gelatinirte nach wenig Stunden, eine 2 procentige liess sich mehrere Monate aufbewahren. Schwefelwasserstoff zersetzt die Lösung unter Abscheidung von Schwefelquecksilber und bei nachheriger Destillation geht Aceton über. Analoge Zersetzung findet bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure statt. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen die Verbindung weniger leicht. — Wird die wasserfreie Verbindung vorsichtig erhitzt, so destillirten Aceton und später empyreumatische Producte und Quecksilber über. Bei raschem Erhitzen destillirt viel metallisches Quecksilber über und eine kleine Menge einer Flüssigkeit die den Geruch des Quecksilber-Methyls hat, es entweichen Kohlensäure und andere Gase.

Der Verf. hat die Bildung dieser merkwürdigen Verbindung benutzt, um Aceton im Holzgeist nachzuweisen.

Analoge Verbindungen wurden in derselben Weise mit anderen Acetonen: Propion, Butyron, Valeron dargestellt. Sie besassen dieselben Eigenschaften und soweit sie analysirt wurden, auch analoge Zusammensetzung.

(Chem. News 23, 217. Gelesen vor der London Roy. Soc. 20 April 1871.)

Ueber eine einheitliche Methode der maassanalytischen Bestimmung von Schwefelsäure, Baryt, Chlor, Brom und Jod. Von E. Bohlig. — Verf. giebt Methoden zu Bestimmung der genannten Körper, bei denen er als einzige titrirte Flüssigkeit eine Normalsäure gebraucht. — Zur Bestimmung der *Schwefelsäure* muss die Flüssigkeit frei sein von Phosphorsäure, Arsensäure, Chromsäure, Oxalsäure etc. Von dem zu untersuchenden Körper bringt man 1—1,5 Gr. in einen 500 Cc. Kolben. Man löst die abgewogene Menge in heissem Wasser, setzt dann eine Lösung von kohlensaurem Kali zu und zwar so viel, dass alle Basen (ausser Alkalien) gefällt sind und etwa die 2—3 fache Menge des vorhandenen Schwefelsäuresalzes an Kaliumcarbonat in Lösung sich befindet. Nach dem Verdünnen bis zur Marke filtrirt man 500 Cc. ab und titrirt diese. Andere 100 Cc. des Filtrats bringt man in einen starken 250 Cc. fassenden Kolben, fügt warmes Wasser und so viel Normalsäure zu, als nach dem Versuche zur Neutralisation nothwendig ist. Zu der bis zur Marke verdünnten Flüssigkeit bringt man nun 1 Gr. trocknen reinen kohlensauren Baryt, verstopft dicht und schüttelt um. Nach wenigen Minuten ist das schwefelsaure Alkali zersetzt, die Anwesenheit der Kohlensäure erleichtert die Zersetzung ungemein. Durch Schütteln sucht man nun die freie Kohlensäure zu beseitigen, die letzten Mengen wurden durch etwa 0,5 Gr. Aetzbaryt fortgenommen. Filtrirt man nun, so darf das Filtrat weder mit Schwefelsäure noch mit Chlorbaryum und Salzsäure eine Fällung geben. Von diesem Filtrat wendet man endlich 50 Cc. zum Filtriren an. Das vor-

her als schwefelsaures Salz in Lösung befindliche Alkali ist jetzt als doppeltkohlensaures in Lösung, man kann also leicht berechnen wie gross die Menge der vorher an dasselbe gebundenen Schwefelsäure war. — Zur *Barytbestimmung* wird das gelöste Baryum durch Kalicarbonat zuerst in Carbonat übergeführt, der Ueberschuss an Kalicarbonat titrirt, dann die entsprechende Normalsäure zugefügt und nun durch reines Kaliumsulfat das Bariumcarbonat zersetzt. Titrirt man nun die Menge des als Carbonat in Lösung gegangenen Kalis, so kann man die Menge des Baryts berechnen. — Zur Bestimmung von Chlor, Brom oder Jod versetzt man die Lösung der Substanz mit Kaliumcarbonat, um die Halogene sicher an Alkalimetall gebunden zu haben. Eine filtrirte Probe dieses Gemisches wird titrirt, also die Menge des überschüssigen Alkalicarbonates bestimmt. Eine zweite wird mit reinem Silberoxyd bei Abschluss des Lichts öfter geschüttelt, dann filtrirt und nun auch titrirt. Es entsteht hier leicht Chlor-Brom-Jodsilber, die Alkalimetalle geben als Hydrate in Lösung. Die Differenz der ersten und zweiten Titration giebt die Menge des freien Alkalis, es lässt sich davon die vorher an dasselbe gebundene Menge von Chlor, Brom und Jod berechnen. Das hier gebrauchte Silberoxyd muss frei von Oxydul sein, man bewahrt es desshalb am besten unter Wasser auf, das mit Chamäleonlösung schwach roth gefärbt ist. — Die Beleganalysen zeigen, dass sich dieses Verfahren sehr gut zur Untersuchung von Pottaschen und Stassfurter Salzen benutzen lässt. (Z. analyt. Chem. 1870. 310.)

Ueber Flückiger's Wasserglasreactionen. Von W. Heintz. — Flückiger hat vor kurzem angegeben, dass die in Wasser am reichlichsten löslichen Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium das Vermögen besitzen aus concentrirter Wasserglaslösung Kieselsäure abzuscheiden. Der Verf. hat die Versuche wiederholt und findet, dass die Niederschläge, welche concentrirtes Ammoniak und Salpeterlösung bewirken, nicht Kieselsäure, sondern unverändertes kieselsaures Natrium sind. Das Wasserglas verhält sich gegen neutrale Salze von Kalium und Natrium ganz analog den Seifen. Während aber diese auch durch kaustisches Kali gefällt werden, tritt bei jenem die Erscheinung nur mit Hülfe von concentrirter Ammoniakflüssigkeit ein. Dieser Umstand lässt sich vortrefflich zur Darstellung des Wasserglases in chemisch reinem Zustande benutzen.

(Arch. Pharm. [2] 146, 1.)

Eine einfache Darstellungsmethode des Quecksilberchlorürs. Von Dr. Uloth. — Versetzt man eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit Oxalsäurelösung, so bleibt die Mischung im Dunkeln klar oder wird erst nach längerer Zeit kaum wahrnehmbar getrübt. Auch durch Erwärmen tritt keine Trübung ein. Im directen Sonnenlicht dagegen trübt sich das Gemisch sofort unter Bildung von Quecksilberchlorür, welches sich in Form kleiner perlmutterglänzender Plättchen abscheidet. Im Sommer ist nach Verlauf von 2 Tagen die grösste Menge des Quecksilberchlorids (etwa 80 Proc.) reducirt. Die Reduction findet um so leichter und vollständiger statt, je intensiver das Sonnenlicht wirkt und bei erhöhter Temperatur, weniger dagegen bei schräg auffallenden Sonnenstrahlen und bei niedriger Temperatur. Das abfiltrirte und ausgewaschene Chlorür ist frei von Chlorid und Oxalsäure. Der Verf. empfiehlt dieses Verfahren zur Darstellung des Calomels. Freilich wird dabei nie die ganze Menge des Chlorids reducirt, aber der in der Lösung bleibende Rest kann leicht durch Kalilauge als Oxyd ausgefällt und verwendet werden.

(N. Jahrb. f. Pharm. 35, 129.)

Zur Kenntniss der Quintane.

Von M. Lwow.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 20/8. April 1871.)

Wie bereits früher (diese Zeitschr. N. F. 6, 521) angedeutet, sollte man beim Einwirken von Zinkmethyl auf Methylchloracetol $CH_3 - CCl_2 - CH_3$ die Bildung von *Tetramethylformen* erwarten. Lässt man das Zinkmethyl tropfenweise zum Methylchloracetol fliessen, so tritt, selbst beim Erwärmen, nicht eher eine Reaction ein, als bis die ganze theoretische Menge (gleiche Molecüle) Zinkmethyl eingetragen ist. Dieselbe verläuft aber dann so stürmisch, dass sie stets mit einer Explosion endet. Trägt man aber umgekehrt das Methylchloracetol in das Zinkmethyl tropfenweise ein, so tritt bei gelindem Erwärmen die Reaction sofort ein und dieselbe verläuft dann von selbst, da zugleich genügend Wärme frei wird. Das, wie früher angegeben, aufgefangene Gas hat alle Eigenschaften des *Tetramethylformens*, doch gelang es nicht den Körper bei -30^0 zum Krystallisiren zu bringen, während doch das früher bereitete Tetramethylformen bei -20^0 vollständig erstarrt. Wahrscheinlich hafteten dem Körper Spuren fremder Beimengungen an.

Folgende Versuche wurden zur Synthese eines dritten isomeren, normalen *Quintans* $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ausgeführt.

1. *Normales Jodbutyl* und *Zinkmethyl,* unter den verschiedensten Verhältnissen zusammengebracht, wirken selbst beim Erhitzen auf 115—120° nicht ein. Der Einfluss der Structur tritt hier sehr deutlich hervor, denn das tertiäre Jodbutyl $C(CH_3)_3J$ wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung, auf Zinkmethyl ein. — Eine ähnliche Beständigkeit zeigt das normale Jodbutyl auch bei andern Reactionen. Als es 3 Tage lang mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und Zink auf 100° erhitzt wurde, hatte sich *nur Zinkmethyl* gebildet.

Bei einem Parallelversuche mit äquivalenten Mengen $C(CH_3)_3J$ CH_3J und Zn trat die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung ein. Es wurde noch auf 100° erwärmt und in den nun geöffneten Röhren war ein starker Druck. Beim Destilliren des Röhreninhaltes ging nichts unter 30° über. Es hatten sich Spuren von Zinkmethyl gebildet, das Hauptproduct war eine hochsiedende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser (Polybutylene?). Augenscheinlich wird also zunächst das tertiäre Jodür angegriffen und dann das Jodmethyl, also ganz das Gegentheil von dem, was bei normalem Jodür eintritt.

Endlich wurde ein äquivalentes Gemenge von normalem Jodbutyl und CH_3J, in ätherischer Lösung, mit Natrium behandelt, zunächst 2 Tage lang in der Kälte und dann 5 Stunden lang bei Siedehitze. Auch hier blieb das Jodbutyl unangegriffen.

2. *Jodmethylen und Zinkäthyl* hätten *Quintan* liefern können, nach der Formel $CH_2J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + C_5H_{12}$. Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wärmeentwicklung ein, doch entsteht hierbei kein ZnJ_2 und entweichen keine Gase. Lässt man das Gemenge hierauf einen Tag lang stehen, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus. Letzterer vermehrt sich noch, wenn man das Gemenge in Röhren auf 120—125° erhitzt. In den gut abgekühlten Röhren war, beim Oeffnen, ein beträchtlicher Druck. Die entweichenden Gase erwiesen sich als ein Gemenge von *Diäthyl* und *Aethylen*. Man hat also:

$$2Zn(C_2H_5)_2 + 2CH_2J_2 = 2(C_2H_5)_2 + C_2H_4 + 2ZnJ_2.$$

Ueber die Darstellung des Methylenjodids.

Von Stud. J. Bljuducho.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 20/8. April 1871.)

Lieben beobachtete die Bildung von Methylenjodid bei der Einwirkung von HJ auf Chloroform. Es wurden mehrere Versuchsreihen angestellt, um das günstigste Verhältniss zur Gewinnung von CH_2J_2 kennen zu lernen. Als Ausgangspunct dienten die Gleichungen:

$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + 3HCl + J_2$$
$$CHCl_3 + 3KJ + HJ = CH_2J_2 + 3KCl + J_2.$$

In den nachfolgenden Versuchen wurden die Gemenge 24 Stunden lang auf 130° erhitzt.

Angewandt			Verhältniss	Erhalten CH_2J_2
$CHCl_3$	HJ	KJ		
5 Gr.	40 Gr.	—	$CHCl_3 + 4HJ$	9 Gr.
5 Gr.	20 Gr.	10	$CHCl_3 + HJ + 3KJ$	3,5 Gr.
5 Gr.	10 Gr.	Ueberschuss	$CHCl_3$ + HJ + Ueberschuss an KJ	7 Gr.

Die theoretisch zu erhaltende Menge CH_2J_2 ist 11,21 Grm. Es erweist sich also das Verhältniss $CHCl_3 + 4HJ$ als das günstigste.

In der Hoffnung ein *Diphenylformen* zu erhalten, wurde ein Gemenge von Brombenzol und Jodmethylen, nach Fittig, mit Natrium behandelt. Bei der Reaction entwich C_2H_4, wahrscheinlich vom Jodmethylen herrührend; bestimmte Producte konnten sonst bis jetzt noch nicht erhalten werden.

Vermischte Beobachtungen.

Von A. Engelhardt und P. Latschinow.[1])

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 25/13. Mai 1871.)

1. *Diphenyl-Körper.* Ausser den complexen Methylkörpern (Fettsubstanzen) und den Methyl-Benzolkörpern (aromatische), existiren offenbar *complexe Phenylkörper*, durch Substitution des H im C_6H_6 durch C_6H_5 entstanden, welche einstweilen wenig untersucht sind. Hierher gehören das *Diphenyl* (Fittig) und das *Diphenylbenzol* (Riese). Wahrscheinlich werden diese Körper von den Fett- und aromatischen Körpern ganz verschieden sein. Es lag zunächst die Absicht vor aus dem Diphenyl den correspondirenden Alkohol, dann das Glykol u. s. w. zu erhalten.

Darstellung des Diphenyls. Es wurde zunächst Brombenzol bereitet, indem in eine Retorte zu 780 Gr. Benzol und 25 Gr. Jod 1256 Gr. Brom auf einmal zugegeben werden. Die Reaction verläuft sehr ruhig und nur gegen das Ende derselben erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade. Hierauf wird mit NaHO gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destillirt. Was unter 159^0 übergeht wird ohne weiteres mit KHO gewaschen, entwässert und einige Zeit mit trocknes CO_2 behandelt, um die letzten Spuren H_2O und HBr zu entfernen. Dann giesst man die Flüssigkeit (ein Gemenge von C_6H_5Br und C_6H_6) in eine Retorte, fügt 170 Gr. feingeschnittenes Natrium hinzu und bewirkt den Eintritt der Reaction durch gelindes Erwärmen, falls dieselbe nicht von selbst eintritt. Ist die Reaction einmal im Gange, so muss sorgfältig gekühlt werden; zuletzt destillirt man alles Flüchtige ab. In der Retorte bleibt neben NaBr ein fester, schwarzer Körper, der in Wasser unlöslich, aber zum Theil in Benzol löslich ist. Er ist in Alkohol unlöslich, schmilzt beim Erhitzen und veeflüchtigt sich bei stärkerer Hitze. Es ist wahrscheinlich ein polyphenylirtes Benzol.

Das zunächst Uebergegangene spaltet sich beim Rectificiren in Benzol, Diphenyl und eine beim Erkalten erstärrende Flüssigkeit, die bei der Temperatur einer Berzelius'schen Lampe nicht überdestillirte, sich aber durch das Erhitzen nicht zersetzte. Die 780 Gr. Benzol lieferten so 120 Gr. aus Weingeist umkrystallisirtes Diphenyl. Behandelt man 600 Gr. reines Brombenzol in Parthien zu 100 Gr. mit Na, so resultirten ebenfalls 120 Gr. $(C_6H_5)_2$.

Diphenylsulfosäure $C_{12}H_9(SO_3H)$. Fittig beobachtete beim Behandeln des Diphenyls mit Brom, HNO_3, H_2SO_4 stets die Bildung von Derivaten, in denen je ein Wasserstoffatom *jeder* Phenylgruppe

---

1) Unerwartete Ereignisse der betrübendsten Art haben den weiteren Arbeiten der Verf. ein Ziel gesetzt; daher die fragmentarische Form der folgenden Mittheilungen. B.

substituirt war, wie z. B. $C_{12}H_8Br_2$, $C_{12}H_8(NO_2)_2$, $C_{12}H_8(SO_3H)_2$. Je nach dem Mengenverhältniss an $C_{12}H_{10}$ oder H_2SO_4 kann aber auch eine *Monosulfosäure* entstehen. 50 Gr. $C_{12}H_{10}$ wurden mit 70 Gr. H_2SO_4 so lange auf dem Sandbade erwärmt, bis H_2O und Diphenyl zu entweichen anfingen. Dann wurde mit H_2O verdünnt, vom unverbundenen $(C_6H_5)_2$ abfiltrirt, und mit Pottasche unvollständig gesättigt. Beim Erkalten krystallisirte das schwerlösliche Kalisalz der *Monosulfosäure*. Beim weiteren Eindampfen krystallisirten Gemenge der Kalisalze von Mono- und Disulfosäure und zuletzt das reine Kalisalz von Fittig's Disulfosäure. In dem erhaltenen Gemenge beider Sulfosäuren war die Monosulfosuäre vorherrschend.

Das *Kalisalz* $C_{12}H_9SO_3K + H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedendem. Beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem Brei, gebildet aus zu Kugeln vereinigten, äussert feinen Haaren. Beim Stehen verwandelt sich der Brei in ein zu Boden sinkendes Pulver, das aus amorphen Kügelchen besteht. Das mit Alkohol gewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Salz hält $1H_2O$.

Das *Baryumsalz* $(C_{12}H_9SO_3)_2Ba$ wird aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit $BaCl_2$ erhalten. Löst sich in siedendem H_2O und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen.

Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_9SO_3)_2Ca$ auch durch Fällung erhalten, krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, dünnen, glänzenden Blättchen.

Beim Erhitzen spalten sich die Salze der Monosulfosäure in solche der *Disulfosäure* und *Diphenyl*. Wurde z. B. das Kalisalz so lange auf der Berzelius'schen Lampe erhitzt, bis es tief gebräunt war, so entwich erst H_2O, dann Diphenyl. Der Retortenrückstand in Wasser gelöst, gab Krystalle von $C_{12}H_8(SO_3K)_2$.

Fittig's *Diphenyldisulfosäure* $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses an H_2SO_4. Das *Kaliumsalz* $C_{12}H_8(SO_3K)_2 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in grossen blättrigen Krystallen. Die Lösung desselben wird durch $BaCl_2$ gefällt. $CaCl_2$ giebt erst beim Erhitzen eine Fällung des Ca-salzes.

Ein inniges Gemenge gleicher Gewichtstheile des getrockneten Kaliumsalzes der Disulfosäure und Cyankalium, lieferte beim Erhitzen einen festen weissen Körper, der sich nicht in Wasser löste, wohl aber in siedendem Weingeist, woraus er in dünnen Nadeln krystallisirt. Es ist wohl $C_{12}H_8(CN)_2$. Wurde der Körper in alkoholischer Kalilösung gekocht, so entwich NH_3 und es bildete sich ein lösliches Kalisalz $(C_{12}H_8.[CO_2K]_2?)$.

Diphenyldisulfosaures Kalium wurde mit der dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen. Die Schmelze in Wasser gelöst, gab mit HCl einen voluminösen, aus feinsten Blättchen bestehenden, Niederschlag. Derselbe schmilzt nicht, ist unlöslich in Weingeist, aber löslich in KHO und NH_3. Er enthält K und SO_3 und ist wohl $C_6H_4(KSO_3)$. $C_6H_4(HO)$ gebildet nach der Gleichung:

$C_6H_4(SO_3K).C_6H_4(SO_3K) + KHO = C_6H_4(SO_3K).C_6H_4(HO) + K_2SO_3$.

Das Kali hätte also *nur eine* Sulfogruppe eliminirt. Unterwirft man den Niederschlag der Destillation für sich, so destillirt das krystallisirende *Phenol* $C_{12}H_8(HO)_2$ über, wohl nach der Gleichung:

$$2C_6H_4(SO_3K).C_6H_4(HO) = C_{12}H_8(HO)_2 + C_{12}H_8(SO_3K)_2.$$

Das *Phenol* $C_{12}H_8(HO)_2$ löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus. Beim Behandeln mit *Chlorbenzol* entsteht der in Kali unlösliche *Aether* $C_{12}H_8(C_7H_5O)_2$, der aus siedendem Xylol krystallisirt erhalten werden kann.

2. *Gebromte αThymolsulfosäure.* Zu einer kalten Lösung von 26 Gr. des Kaliumsalzes von αThymolsulfosäure, wurden allmälig 16 Gr. Brom gefügt, welches sich löste. Die trübe Flüssigkeit schied beim Erwärmen auf dem Wasserbade wenig gelbes Oel (gebromtes Thymol?) aus. Sie wurde mit Pottasche gesättigt und lieferte nun beim Concentriren lange Nadeln des Salzes $C_{10}H_{12}Br(SO_3K)O + 1\frac{1}{2}H_2O$. Das Salz ist in heissem H_2O leicht löslich, weniger in kaltem, und krystallisirt daraus in langen Nadeln. — Das *Baryumsalz* $C_{10}H_{12}Br(SO_3Ba)O$ wurde durch Fällen aus concentrirten Lösungen erhalten. Man erhält es auch direkt durch Bromiren (16 Gr. Brom) des Baryumsalzes von αThymolsulfosäure (30 Gr.) in wässriger Lösung. Der gefällte Niederschlag wird in diesem Fall zunächst mit Aether behandelt, um eine kleine Menge Bromthymol auszuziehen, und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei wenig $BaSO_4$ ungelöst bleibt. Das Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, und krystallisirt daraus in dünnen seideglänzenden Nadeln.

3. *Binitrothymol aus αThymolsulfosäure.* Zur wässrigen Lösung von $\alpha C_{10}H_{13}(SO_3K)O$ wurde wenig Salpetersäure gefügt und dann im Wasserbade erwärmt. Es trat eine Reaction ein, wobei sich ein schweres rothes Oel abschied, das mit Wasser gewaschen wurde. Auf Zusatz von Ammoniak erstarrte das Oel zu einem Ammoniaksalz, das aus H_2O und wenig NH_3 umkrystallisirt wurde. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in orangefarbenen Nadeln und ist leicht löslich in siedendem ammoniakhaltigem Wasser. Das NH_3-salz giebt mit concentrirter $BaCl_2$-Lösung einen gelben Niederschlag, der aus siedendem Wasser in dünnen, glänzenden, rothen Nadeln krystallisirt und nach der Formel $C_{10}H_{11}(NO_2)_2BaO + 1\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt ist.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Baryumsalzes von αThymolsulfosäure (1 Mol.) mit HNO_3 (2 Mol.) auf dem Wasserbade, so scheidet sich, neben $BaSO_4$, *Dinitrothymol* aus, das durch NH_3 vom $BaSO_4$ getrennt werden kann. Man hat

$$(C_{10}H_{13}O.SO_3)_2Ba + 4HNO_3 = 2C_{10}H_{12}(NO_2)_2O + BaSO_4 + H_2SO_4.$$

4. *Oxydation des Thymols.* Nach Lallemand soll ein Chinon von der wenig wahrscheinlichen Formel $C_{12}H_{16}O_2$ entstehen. Es wurde, um das zu prüfen, eine Lösung von αThymolsulfosäure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, wobei auch Lallemand's *Thymoil* erhalten wurde. Dasselbe wurde in *Thymoilol* um-

gewandelt. Gleichzeitig wird aber *Aceton* gebildet, was leicht verständlich ist, da früher nachgewiesen wurde, dass Thymol- (oder Isopropyl) Orthokressol ist. Das erhaltene Chinon dürfte demnach zur Kressolreihe gehören.

5. *Gebromte Para-Kressolsulfosäure.* Die wässrige Lösung des Baryumsalzes von βKressolsulfosäure wurde mit (2 Mol.) Brom versetzt. Das Brom verschwand und neben wenig $BaSO_4$ entstand eine Säure (Brom-Parakressolsulfosäure?), deren Baryumsalz wenig löslich war.

6. Ueber *Chrysanissäure.* Behandelt man Nitranissäure mit einem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure, so entstehen neben dem indifferenten *Di-* und *Trinitroanisol, vier* Säuren: *Chrysanissäure, Dinitrophtalsäure, Pikrinsäure* und eine *vierte Säure x.*

207 Gr. Nitranissäure wurden im Kolben mit 1000 Gr. HNO_3 (40^0 B.) übergossen, und dazu 1000 Gr. H_2SO_4 gefügt. Das Gemenge erhitzte sich stark, die Nitranissäure löste sich und beim darauf folgenden einstündigen Kochen auf dem Sandbade, entwichen viel rothe Dämpfe, indem zugleich eine Oelschied sich abschied. Beim Erkalten erstarrte Alles, und wurde nun mit kaltem Wasser *gut* gewaschen. Die Waschwasser wurden mit dem ersten Filtrat vereinigt. Der *Rückstand* besteht aus *Chrysanissäure* (1) und *Nitrophtalsäure* (2), neben *Dinitro-* und *Trinitroanisol*, während die wässrige Lösung *Pikrinsäure* (3) und die Säure *x* (4) neben wenig der Säuren 1 und 2 enthält.

Aus dem *Rückstand* wurden zunächst die Säuren 1 und 2 durch Soda ausgezogen und dieselben dann durch NH_3 getrennt. In den Mutterlaugen des schwer löslichen chrysanissauren Ammoniaks ist das Ammoniaksalz der Dinitrophtalsäure enthalten. Man fällt die Laugen mit $BaCl_2$, entzieht dem Niederschlag durch Auskochen mit Wasser den chrysanissauren Baryt, zerlegt das unlösliche Bariumsalz mit Salpetersäure, und bindet endlich die aus Wasser umkrystallisirte Säure 2 an NH_3.

Die wässrige Lösung der Säuren 3 und 4 wird mit NH_3 gesättigt und eingedampft. Das erhaltene btättrige Ammoniaksalz wurde mit HNO_3 zerlegt und die freien Säuren an Baryt gebunden. Die Bariumsalze der Säuren 3 und 4 mussten durch Auslesen getrennt werden. Die grossen Krystalle des pikrinsauren Baryum lassen sich leicht aus dem Brei des Baryumsalzes der Säure *x* aussuchen.

1. *Chrysanissäure* $C_7H_5N_3O_6$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus siedendem in feinen Nadeln. Aus der siedenden Lösung des Ammoniaksalzes fällt HNO_3 die Säure in goldglänzenden feinen Blättchen. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Prismen oder in glänzenden, hellkastanienbraunen Nadeln. Das *Baryumsalz* ist in kaltem Wasser wenig löslich, und krystallisirt aus siedendem in dünnen, hellorangefarbenen Nadeln. Die Analysen desselben von verschiedenen Darstellungen führten übereinstimmend zu der von Beilstein und

Kellner gegebenen Formel für die Chrysanissäure. PCl_5 wirkt auf letztere leicht und glatt ein.

2. *Binitrophtalsäure* (oder eine isomere Säure) $C_8H_4(NO_2)_2O_4$ ist in Wasser ebenso wenig löslich wie Chrysanissäure. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen, rhombischen Täfelchen. Aus der heissen Lösung des NH_3-salzes wird sie in Täfelchen gefällt. Das *Ammoniaksalz* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in sternförmig vereinigten dünnen, gelben Nadeln. — Das *Baryumsalz* ist in siedendem Wasser fast unlöslich und kann durch Fällung erhalten werden. Der Baryumgehalt entsprach der Formel $C_8H_2(NO_2)_2BaO_4$. Weiter wurden keine Analysen zur Bestätigung der angenommenen Formel gemacht.

3. Die *Pikrinsäure* wurde an ihren bekannten Eigenschaften erkannt.

4. Die *vierte Säure* (x) ist in Wasser leichter löslich als die Säuren 1 und 2. Ihr *Ammoniaksalz* ist so leicht löslich, wie pikrinsaures Ammoniak und krystallisirt in Blättchen. Das *Bariumsalz* ist schwer löslich und krystallisirt in zarten, gelben, mikroskopischen Härchen, so dass selbst ziemlich verdünnte Lösuungen völlig zum Brei erstarren.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kasan.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 13/25. Mai 1871.)

1. *Ueber die Structur des Chlorjod-Propylens.* Von W. Sorokin.[1]) — Die Behandlung von $C_3H_6.ClJ$ mit frischgefälltem Silberoxyd führte zu keinen Aufschlüssen über die Stellung des Jods im Chlorjodpropylen; es werden hierbei mehrere Körper gebildet, die alle Chlor *und Jod* enthalten, und durch Destilliren schwer zu trennen sind.

Es wurde daher umgekehrt Propylenchlorhydrin C_3H_7ClO (aus C_3H_6 und ClHO bereitet) mit Jodphosphor behandelt. Die Reaktion ist selbst beim Abkühlen heftig, es entweicht HJ und man erhält ein Oel, das, nach dem Waschen und Entwässern, rektificirt sich schon bei 40—50° unter Abgabe von viel HCl und HJ zersetzt. Bei 80° bis 100° geht etwa die Hälfte der Flüssigkeit über, dann tritt Jod auf und es hinterbleibt ein dicker Syrup, wahrscheinlich aus phosphorsauren Aethern der Chlor- und Bromhydrine bestehend (Vergl. Henry, Ann. Chem. Pharm. 156, 174). Das Hauptproduct ist *Jod-*

1) Fortsetzung der Untersuchung in dieser Zeitschr. N. F. 6, 518.



pseudopropyl. Wurde das Rohprodukt unter einem Druck von 50 bis 60 Mm. destillirt, so ging etwa die Hälfte bei 30—40° über, doch traten fortwährend HCl und HJ auf, es wurde ebenfalls Jodpseudopropyl gebildet.

Erwärmt man Chlorjodpropylen mit conc. alkoholischer Kalilösung im Wasserbade (s. Simpson, Ann. Chem. Pharm. 127, 372), so tritt bei 80° eine Reaction ein, wobei KJ ausgeschieden wird, und eine Flüssigkeit überdestillirt, aus der Wasser ein schweres, jodhaltiges Oel fällt. Das Oel nochmals mit alkoholischem Kali destillirt, liefert nun ein bei 26—30° siedendes Oel, das leichter als Wasser ist — *gechlortes Propylen*, und nicht, wie Simpson meint, *Chlorallyl*, denn letzteres kocht bei 44—45°. Nach Friedel siedet Chloropropylen bei 30°, nach Oppenheim bei 23,5°. Das in obiger Reaction erhaltene Chloropropylen lieferte, mit Friedel's Angaben genau übereinstimmend, mit Brom das bei 170° siedende Bromid $C_3H_5Cl.Br_2$ und mit alkoholischem Kali *Allylen.* Da nun Chloropropylen $CH_3—CCl—CH_2$ ist, so ist folglich *Chlorjodpropylen* $CH_3—CHCl—CH_2J$, denn aus der sonst für Letzteres möglichen Formel: $CH_3—CHJ—CH_2Cl$ lässt sich durch Abspalten von HJ kein $CH_3—CCl—CH_2$ ableiten.

Nun lässt sich die Wirkung von HJ auf C_3H_6ClJ (diese Zeitschr. N. F. 6, 519) leicht erklären, und ebenso die Wirkungen von Jodphosphor auf Propylenchlorhydrin.

$$CH_3—CHCl—CH_2J + 2HJ = CH_3—CHJ—CH_3 + HCl + J_2.$$
$$3(CH_3—CH(HO)—CH_2Cl)+PJ_3 = 3[(CH_3—CHO—CH_2Cl)_3P]+3HJ \text{ u.}$$
$$CH_3—CH(HO)—CH_2Cl+3HJ = CH_3—CHJ—CH_3+HCl+H_2O+J_2.$$

Beim Verbinden von C_3H_6 mit ClJ geht also das stärkere Chlor an das mit der geringsten Menge H verbundene Kohlenstoffatom. Beim Vereinigen mit ClHO geht das noch negativere HO ebenfalls an das H-ärmste Kohlenstoffaton. Nach Butlerow (Ann. Chem. Pharm. 144, 25) vereinigen sich aber die Elemente der unterchlorigen Säure in ganz anderer Weise mit dem *Isobutylen* $C\begin{cases}(CH_3)_2\\CH_2\end{cases}$. Es wäre daher sehr interessant das Isobutylen mit Chlorjod zu verbinden.

Endlich sei noch erwähnt, dass es in keiner Weise gelang Jodallyl mit HCl zu verbinden, um so ebenfalls zu C_3H_6ClJ zu gelangen.

Um die Constitution des *jodwasserstoffsauren Allylens* $C_3H_4.2HJ$ zu erforschen, wurde Letzteres mit feuchtem Silberoxyd behandelt und hierbei *Aceton* erhalten. Hieraus folgt, dass *beide* Jodatome an *ein* C-Atom gekettet sind, also $C_3H_4.2HJ = CH_3—CJ_2—CH_3$; und dass im Allylen das *mittlere* C-Atom keinen Wasserstoff gebunden hält. Demnach ist Allylen entweder $CH_2—C—CH_2$ oder $CH_3-C—CH$.

2. *Zur Structur des Aethylens.* Von W. Kriwaxin. — Obgleich die Formel $CH_2—CH_2$ die meisten Reactionen des Aethylens erklärt, sind doch einige Reactionen bekannt (Bildung von Aldehyd

aus Glykol und Chlorzink; Bildung von Aldehyd aus Aethylenbromid und H_2O, Carius; Bildung von Pseudo-Propylalkohol aus Aethylenjodhydrin und Zinkmethyl, Butlerow und Osokin), welche für die von Kolbe aufgestellte Formel CH_3—CH sprechen. Die Oxydationsproducte des *salzsauren Glykols* mussten hierüber entscheiden lassen. Je nach der Aethylenformel erhält man für Letzteres die Structur CH_2 (OH)—CH_2Cl oder CH_3—CHCl(OH) und durch Oxydation muss im ersteren Falle *Chloressigsäure*, im letzteren *Chloracetyl*, oder sonst ein von Chloressigsäure scharf verschiedenes Derivat gebildet werden.

Salzsaures Glykol wurde nach dem Verfahren von Butlerow (Ann. Chem. Pharm. 144, 10) aus C_2H_4 und HClO dargestellt. Die Abscheidung und Reindarstellung des gebildeten Aethers geschah nach der von Markownikow beim Propylenchlorhydrin eingeschlagenen Methode (diese Zeitschr. N. F. 6, 423).

Da ein vorläufiger Versuch ergab, dass bei Anwendung einer theoretischen Menge des Oxydationsgemisches, doch nur sehr wenig *Monochloracetaldehyd* gebildet wird ($CH_2Cl-CH_2(HO) + O = CH_2Cl-COH + H_2O$), indem ein Theil des Aethers unoxydirt bleibt, so wurde gleich die zur Bildung von Chloressigsäure nöthige Menge des Oxydationsgemisches angewandt. 10 Gr. bei 128° siedendes salzsaures Glykol wurden in das stark verdünnte Gemisch von 14 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und 28 Gr. H_2SO_4 eingegossen. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, nach deren Beendigung das Product mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine kleine Menge Säure, die im Vacuum über Schwefelsäure, nicht krystallisirt. Ein daraus dargestelltes *Baryumsalz* krystallisirte wie chloressigsaurer Baryt und enthielt 1 Mol Krystallwasser (R. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 102, 10). Zuweilen wurden aber statt der prismatischen Krystalle Warzen des wasserfreien Salzes erhalten, wie es Kekulé (Lehrb. I, 577) angiebt. Beide Arten von Krystallen änderten durch Umkrystallisiren ihre Form nicht. Die Salze waren übrigens nicht rein, sie enthielten Chlorbaryum und ein weiteres organisches Ba-salz (glyoxylsauren Baryt?). Beim partiellen Fällen des Ba-salzes mit $AgNO_3$ fiel zunächst AgCl nieder, während die letzten Fällungen sich durch ausgeschiedenes Ag rasch schwärzten. Die Bildung der *Glyoxylsäure* aus salzsaurem Glykol könnte erfolgen durch Austausch von HCl gegen O: $CH_2Cl-CH_2(HO) + O = CHO-CO_2H + HCl + H_2O$.

Die mittleren Portionen des Silbersalzes wurden durch Lösen in warmem Wasser gereinigt und die Lösung im Dunkeln, im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es schieden sich die von R. Hofmann beschriebenen flachen, prismatischen Krystalle aus, deren Analyse zur Formel $C_2H_2ClAgO_2$ führte.

Durch Oxydation von salzsaurem Glykol erhält man also *Chloressigsäure*.

3. *Ueber das sogenannte Dichloraceton.* Von Demselben. — In Aceton wurde genau in der von Fittig (Ann. Chem. Pharm.

110, 40) angegebenen Weise Chlor eingeleitet und das Product, nach dem Waschen und Entwässern, destillirt. Das Sieden trat bei 80° ein; die Antheile von 80—110° und 110—190° wurden getrennt aufgefangen. Bei 190° trat Zersetzung unter Entwicklung von HCl ein. Nach dreimaligem Fraktioniren der Portion 110—190° ging das Meiste zwischen 120—130° und 130—140° über. Ein constant bei 120° siedendes Product, wie Fittig angiebt, konnte nicht erhalten werden. Bei jeder neuen Destilltion trat das Sieden der einzelnen Portionen um einige Grade niederer ein, während in der Retorte wenig eines höher siedenden Productes zurück blieb. Die farblosen Destillate bräunten sich nach einigen Tagen, selbst wenn sie in verschlossenen Gefässen, bei Lichtabschluss, aufbewahrt wurden. Fittig schreibt das Bräunen dem zum Trocknen angewendeten $CaCl_2$ zu. Allein ein solches trat auch in den Gefässen ein, in welche kein $CaCl_2$ gelegt war. Vielleicht erklärt sich das Braunwerden durch die Wirkung der Dämpfe auf die Kork- oder Gummistöpsel. Beide Arten werden nämlich dadurch stark angegriffen.

Der Chlorgehalt der einzelnen Portionen betrug:

	120—5°	125—30°	130—5°
Cl%	37,2	34,3	29,86

		I	II
während die Verbrennungen ergaben:	C =	48,75	48,07
	H =	7,02	7,76.

Dichloraceton enthält aber 55,9 Proc. Cl.

Demnach zeigt keines der Destillate die Zusammensetzung des Dichloracetons. Zur Erklärung dieses auffallenden Umstandes, wurde der Versuch wiederholt mit Aceton, welches aus der Bisulfit-Verbindung abgeschieden war. Nach dem Einleiten des Chlors wurde das Product nicht gewaschen, sondern nach Borsche und Fittig am aufrechtstehenden Kühler gekocht. Das Resultat stimmte völlig mit dem ersten überein.

	118—119°	119—121°
Proc. Cl.	37,1	36,3.

Im wiederholt zwischen 119—124° überdestillirten Antheil waren

		I	II
enthalten:	C =	35,7	35,6
	H =	2,9	4,9

Beim Behandeln von Aceton mit Chlor entsteht demnach ein complexes Gemenge, das *kein* Dichloraceton enthält. Das gegen 120° siedende Product ist unreines *Monochloraceton* (Cl = 38,38 Proc.), worauf auch die Verbindbarkeit dieses Antheils mit Natriumbisulfit hindeutet. Die höher siedenden Antheile werden stets *kohlenstoffreicher* und *chlorärmer*, vielleicht durch Bildung von Condensationsproducten des Acetons und Monochloracetons hervorgerufen. Die Condensation könnte, den Beobachtungen Baeyer's (Ann. Chem. Pharm.

140, 297) entsprechend, durch die einige Zeit dauernde Berührung des Acetons und Monochloracetons mit Salzsäure bewirkt werden. Beim Destilliren des nicht gewaschenen Products tritt auch eine ansehnliche Menge *Wasser* auf, obgleich völlig trockne Präparate in Anwendung kamen. Phoron und Mesityloxyd konnten in dem Producte nicht sicher nachgewiesen werden. Wurden die höher siedenden Antheile, nach Baeyer, mit alkoholischem Kali behandelt und dann mit Wasser gefällt, so wurde wesentlich bei 150—160° siedendes, chlorhaltiges Oel gewonnen, dessen Geruch an den der niederen Condensationsproducte des Acetons erinnerte.

Obige Versuche lassen es nun begreiflich erscheinen, warum das sogenante Dichloraceton, beim Behandeln mit Kaliumbisulfit, *Acetonsulfosäure* liefert, aber keine chlorhaltige Säure und keine Disulfosäure (Bender, diese Zeitschr. N. F. 6, 163).

4. *Ueber die Zersetzung des Aethylenbromids durch Wasser.* Von Demselben. — Nach Carius (Ann. Chem. Pharm. 130, 172) liefern $C_2H_4Br_2$ und H_2O bei 150—160° Aldehyd und HBr. Der Versuch wurde in der von Carius angegebenen Weise wiederholt und hierbei, neben Harzen, eine braune Flüssigkeit erhalten. Letztere wurde mit Aether ausgeschüttelt und in den mit $CaCl_2$ entwässerten Aetherauszug NH_3 eingeleitet, wobei sich NH_4Br, aber kein Aldehyd Ammoniak ausschied. Bei einer anderen Darstellung wurde nun der ätherische Auszug zunächst mit einigen Tropfen concentrirter Kalilösung geschüttelt, dann entwässert und mit trocknem NH_3 behandelt. Es bildete sich beim Stehen in der Kälte ein sehr geringer Niederschlag einer halbkrystallinischen Masse.

Endlich wurde das Product der Einwirkung von H_2O auf $C_2H_4Br_2$ zunächst annähernd mit Na_2CO_3 neutralisirt und dann $^1/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt. Aus dem ätherischen Auszug dieses Destillats konnte durch NH_3 nur sehr wenig eines braunen, halbkrystallinischen Niederschlages ausgeschieden werden. Derselbe zeigte keine der Aldehydreactionen. Mit Kali erwärmt entwickelt sich ein Geruch nach organischen Basen.

Der von Carius für Aldehyd-Ammoniak gehaltene Körper ist also nichts als *Bromammonium*. Doch soll damit die Unmöglichkeit einer Umwandluung von $C_2H_4Br_2$ in Aldehyd nicht gesagt sein. Es kann sich wirklich zunächst Aldehyd gebildet haben, der aber durch den entstehenden Bromwasserstoff, sofort in Condensationsproducte umgewandelt wurde. Um Letztere nachzuweisen, wurde bei einem neuen Versuch die Flüssigkeit wiederholt destillirt, wobei stets die ersten Destillate aufgefangen und weiter destillirt wurden. Aus der erhaltenen wässrigen Flüssigkeit schied Glaubersalz eine kleine Menge Oel aus, das bei 105° zu sieden anfing, wobei das Thermometer rasch auf 120° stieg, wo die Destillation unterbrochen wurde. Zurück blieb Aethylenbromid. Das Destillat besass einen scharfen Geruch, reducirte Silberoxyd mit Spiegelbildung, indem zugleich ein in Warzen krystallisirendes Silbersalz in Lösung ging. Die Menge desselben

reichte zur Analyse nicht aus. Jedenfalls deuten diese Versuche an, dass bei der besprochenen Reaction doch wohl zunächst Aldehyd gebildet wird.

5. *Ueber den Kohlenwasserstoff C_7H_{14} und dessen Derivate.* Von W. Markownikow. — In einer früheren Abhandlung (d. Zeitschr. N. F. 6, 518) wurde erwähnt, dass *Oxyiso-Caprylsäure* $(C_3H_7)_2C(OH)CO_2H$ beim Erhitzen mit Wasser einen Kohlenwasserstoff liefert. Um denselben genauer zu untersuchen, wurde soviel der reinen Säure mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure in Röhren eingeschmolzen, dass in der Siedehitze nur 1/3 der Säure sich im Wasser lösen konnte. Nach 12stündigem Erhitzen auf 180°, wurden die in einem Kältegemisch befindlichen Röhren geöffnet und nach dem Entfernen der Gase abermals erhitzt. Nach 30stündigem Erhitzen ist in den Röhren keine organische Säure mehr enthalten. Dafür hat sich eine leichte Flüssigkeitsschicht abgeschieden, die nach wiederholtem Destilliren über Natrium zwischen 81—83° übergeht. Das Rohproduct hat einen schwachen Kamphergeruch vom anhaftenden Heptylalkohol, auf den das Natrium, bei der grossen Verdünnung seiner Lösung, nur gegen das Ende der Destillation einwirkt. Der Rückstand in der Retorte scheidet dann auf Wasserzusatz eine stark camphrig riechende Oelschicht ab.

Der reine Kohlenwassserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von demselben Geruch, wie die übrigen leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe. Spec. Gew. = 0,6985 (bei 14°). Dampfdichte = 3,272 (berechnet = 3,387). Der Körper ist sehr wenig löslich in Wasser, nimmt aber selbst leichter Wasser auf. Formel: C_7H_{14} es ist also eine der theoretisch möglichen Modificationen des *Pseudoheptylens.*

Der vom Kohlenwasserstoff abgegossene wässrige Röhreninhalt enthält nur etwas *Pseudoheptylalkohol* und Kohlenwasserstoff C_7H_{14} gelöst. Die Zersetzung der Oxyiso-Caprylsäure erfolgt also nach der Gleichung: $C_8H_{16}O_3 = C_7H_{14} + CO_2 + H_2O$.

Es bleibt unentschieden, ob der gleichzeitig entstehende Heptylalkohol das erste Spaltungsproduct der Säure ist, oder erst nachträglich aus dem Heptylen mit Wasser, durch die Gegenwart der Schwefelsäure gebildet wird.

Eine Reaction, wie die obige, ist bis jetzt nur bei aromatischen Säuren beobachtet worden, doch dürfte dieselbe nicht auf die Oxyiso-Caprylsäure beschränkt bleiben. Wahrscheinlich bildet sich nämlich bei der Zersetzung der *Oxyiso-Capronsäure* (Diäthyloxalsäure) in Aethylcrotonsäure und Wasser, auch zugleich ein Alkohol oder Kohlenwasserstoff.

Das *Pseudoheptylen* verbindet sich leicht mit Brom unter Abgabe von HBr. Die Verbindung mit Jodwasserstoff: $C_7H_{14}.HJ$ erhält man leicht durch Einleiten von HJ in den Kohlenwasserstoff. Das gewaschene u. s. w. Product ist eine schwere Flüssigkeit, die sich beim Destilliren

zersetzt. Auch mit HBr verbindet sich das C_7H_{14}, doch wurde hierbei ein nicht völlig reines Präparat erhalten.

Pseudoheptylalkohol. Pseudoheptylenbromid (C_7H_{14}.HBr) wird schon durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser auf 100° zersetzt. Man erhält aber nur wenig Alkohol: das Hauptproduct ist C_7H_{14}. Noch ungünstiger fielen die Versuche aus, den Alkohol aus dem C_7H_{14} mit Schwefelsäure zu bereiten: Schwefelsäure von der verschiedensten Concentration wirkt nur polymerisirend auf den Kohlenwasserstoff ein. Was aus der Säurelösung durch Wasser abgeschieden wurde, hatte keinen constanten Siedepunct (4/5 der Flüssigkeit gingen zwischen 160—360° über).

Man zersetzt am besten Pseudoheptyljodid (C_7H_{14}.HJ) mit feuchtem Silberoxyd, destillirt den gebildeten Alkohol ab, und fractionirt die sich abscheidende leichte Oelschicht, die grösstentheils bei 130° übergeht, nach dem Entwässern über Pottasche. Der durch Destilliren über Natrium gereinigte Akohol kocht bei 123—132°, er entspricht der Formel $C_7H_{16}O$; ist specifisch leichter als Wasser und in Letzterem nur schwer löslich. *Pseudoheptylalkohol* riecht campherartig, wie alle tertiären Alkohole, erstarrt noch nicht bei — 20° und spaltet sich bei vielen Reactionen in C_7H_{14} und H_2O. Beim Oxydiren entsteht kein Aceton, aber Säuren von niederem C-gehalt, die aber vom Heptylen deriviren, denn zunächst spaltet sich der Alkohol, durch das Oxydationsgemisch, in eben diesen Kohlenwasserstoff und Wasser. Die Oxydation verläuft übrigens sehr schwer. Nach zweitägigem Erhitzen von 1,5 Gr. Alkohol mit einer Lösung von 3,5 Gr. $K_2Cr_2O_7$ und der nöthigen Menge H_2SO_4, in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade, war ein grosser Theil des Alkohols unoxydirt geblieben. Da durch eine weiter getriebene Oxydation die zunächst entstehenden Säuren möglicherweise weiter oxydirt werden konnten, wurden die Säuren abdestillirt, an Baryt gebunden und das Barytsalz mit $AgNO_3$ gefällt. Die wässrige Lösung des Ag-salzes zersetzte sich zum Theil, beim Eindampfen, unter Abscheidung von metallischem Ag. Das abgeschiedene amorphe Salz hielt 60,5 Proc. Ag und war augenscheinlich ein Gemenge. Das daraus dargestellte Kalksalz bildete verwitternde, prismatische Krystalle, aus deren concentrirter Lösung HCl ölige Tropfen vom Geruch der höheren Fettsäuren abschied.

Bei der Analogie der Oxyiso-Caprylsäure mit Diäthyloxalsäure, welche bei gleicher Behandlung in Wasser und Aethylcrotonsäure zerfällt, sollte man annehmen, dass auch Erstere zunächst H_2O verliert. Da aber unter den Zersetzungsproducten der Oxyiso-Caprylsäure auch Heptylalkohol auftritt, so wird andererseits auch die Abspaltung von zunächst CO_2 wahrscheinlich. Uebrigens führen beide Voraussetzungen zur gleichen Formel für das Heptylen:

$$\begin{array}{lll}
(CH_3)_2 & (CH_3)_2 & (CH_3)_2 \\
CH & C & C \\
C(OH).CO_2H-H_2O = & C.CO_2H-CO_2 = & CH \\
CH & CH & CH \\
(CH_3)_2 & (CH_3)_2 & (CH_3)_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
(CH_3)_2 & (CH_3)_2 & (CH_3)_2 \\
CH & CH & C \\
C(OH).CO_2H-CO_2 = & CH(OH)-H_2O = & CH \\
CH & CH & CH \\
(CH_3)_2 & (CH_3)_2 & (CH_3)_2
\end{array}$$

Bei dieser Ableitung wurde das Gesetz zu Grunde gelegt, dass am Austritt von Wasser stets zwei benachbarte C-Atome Theil nehmen, woraus die doppelte Bindung dieser C-Atome folgt. Nimmt man aber das Gegentheil an, so resultirt für das Heptylen die Formel:

$$\begin{array}{l}
(CH_3)_2 \\
CH \\
C \\
CH \\
(CH_3)_2
\end{array}$$

, aber dann muss der daraus entstehende Alkohol ein *secundärer* sein, was bestimmt nicht der Fall ist. Nach dem bis jetzt über die Additionsproducte der Kohlenwasserstoffe Festgestellten, folgt aus Obigem für die Zusammensetzung des Pseudoheptyljodids und den Alkohol:

$$\begin{array}{ll}
(CH_3)_2 & (CH_3)_2 \\
CJ & C(HO) \\
CH_2 & CH_2 \\
CH & CH \\
(CH_3)_2 & (CH_3)_2
\end{array}$$

Das oben beschriebene Heptylen kommt dem von Würtz aus Amylalkohol und $ZnCl_2$ erhaltenen am nächsten. Letzteres soll bei 80—85° sieden. Ist die obige Formel für unser Heptylen richtig, so wird die Identität desselben mit dem Würtz'schen wahrscheinlich.

6. *Vorläufige Mittheilung über die Oxydationsproducte des Dichlorhydrins.* Von Demselben. — Es ist bekannt, dass man nur schwer ein constant siedendes Dichlorhydrin erhält und es ist daher die Vermuthung ausgesprochen worden, das nach Berthelot bereitete Dichlorhydrin sei ein Gemenge. Dies scheint in der That so zu sein. Zu den nachfolgenden Versuchen wurde ein aus Epichlorhydrin mit Salzsäure bereitetes Dichlorhydrin benutzt, dessen constanter Siedepunct einige Garantie für die Reinheit des Präparates bot. Durch Behandeln desselben mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wurde ein scharf riechendes Oel gewonnen, das sich leicht mit Natriumbisulfit verband. Die Analyse der erhaltenen Krystall-

nadeln führte zur Formel $C_3H_4Cl_2O.SO_3HNa$. Es ist demnach *Dichloraceton* gebildet worden, woraus sich für das Dichlorhydrin die Formel ergiebt $CH_2Cl—CH(OH)—CH_2Cl$.

Die begonnene Arbeit rückt langsam weiter, da sie grosse Unannehmlichkeiten nach sich zieht. Kommt etwas Epichlorhydrin oder Dichloraceton an den Finger, so stellt sich nach einigen Stunden ein heftiges Zucken ein, das sich bald über alle Finger erstreckt. Letztere sehwellen dann stark auf und machen für einige Tage alles Arbeiten unmöglich. Diese krankhaften Erscheinungen verschwinden völlig erst nach einigen Monaten.

Ueber einige Derivate des Orthotoluidins.

Von E. Wroblevsky.

Bei der Darstellung des Orthotoluidins aus dem Orthonitroparatoluidin, verwandelte ich nicht die Diazoverbindung in das schwefelsaure Salz, sondern sättigte Alkohol mit salpetriger Säure und fügte das Nitrotoluidin in kleinen Portionen zu dieser Lösung. Die Reaction geht schon in der Kälte vor sich und die Ausbeute ist nicht geringer als bei dem früher angewandten Verfahren.

Wenn man Bromdämpfe mittelst eines Luftstromes und zwar 4 Atome in die salzsaure Lösung des Orthotoluidins hineinleitet, so wurde das Brom sofort absorbirt und es scheiden sich weisse Flocken ab. — Diese wurden abfiltrirt und in der Lösung ist unverändertes Toluidin enthalten. — Die abfiltrirten weissen Flocken wurden mit Wasserdämpfen abdestillirt und erwiesen sich als reines Tribromtoluidin.

Tribromorthotoluidin $C_7H_4BrBr_{m2}NH_{2_0}$[1]) löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in langen schönen Nadeln. Es schmilzt bei 97° und vereinigt sich nicht mit Säuren.

Wenn man Tribromtoluidin in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol hineinträgt, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction, indem sich Aldehyd und Stickstoff ausscheiden und Tribromtoluol gebildet wird.

Tribromtoluol $C_7H_5BrBr_{m2}$ krystallisirt aus Benzin in langen seidenglänzenden Nadeln die in Alkohol schwer löslich sind, bei 70° schmelzen und bei 290° ohne Zersetzung sieden. Bei dem Nitriren erhält man ein Nitroproduct das *Nitrotribromtoluol* $C_7H_4NO_2Br_3$, das in Alkohol schwer löslich ist, aber aus Benzin in hübschen Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 215°.

---

[1]) Weiter unten wird erklärt, warum hier die zwei Bromatome in dem Metaorte stehen.

Bemerkenswerth ist es, dass aus dem Para- und Meta-Toluidin nur ein Dibromproduct erhalten wird, während aus dem Orthotoluidin ein Tribromoproduct erhalten wurde.

Indem ich Acetoorthotoluidin mit 4 Atomen Brom in einem Kolben bei Gegenwart von Wasser und bei häufigem Umschütteln bromirte, erhielt ich ein Dibromprodukt.

Dibromacetoorthotoluidin $C_7H_5Br_{m}{}_2NH_{0}.C_2H_3O$ krystallisirt aus Wasser in schönen flachen Nadeln, schmilzt bei 154° und giebt bei Zerlegung mit Aetzkali Dibromtoluidin.

Dibromtoluidin $C_7H_5Br_{m}{}_2.NH_{0}{}_2$ krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 92,5° und vereinigt sich nicht mit Säuren.

Wenn man aus diesem auf bekannte Weise die Amidogruppe entfernt, so erhält man ein neues, mit den 5 bekannten, isomeres Dibromtoluol. In meiner letzten Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 7, 209) gelang es mir durch Vergleichung der Darstellungsweisen die Structur von 5 isomeren Formen zu erklären, in Folge dessen nur eine isomere Modification mit der Structur 1, 3, 5 noch darzustellen übrig bliebe. — Die Bildung einer isomeren Form mit vorliegender Structur konnte man aus dem dibromirten Orthotoluidin erwarten, da bei der Einwirkung starker Salpetersäure oder Schwefelsäure auf die Orthoderivate sich bekanntlich zwei Isomere von der Structur 1 : 2 : 3 und 1 : 2 : 5 bilden. — Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Dibromtoluol $C_7H_6Br_{m}{}_2$ ist eine Flüssigkeit die noch nicht bei — 20° krystallisirt. — Ihr spec. Gew. ist bei 22° = 1,812 und sie siedet bei 246°. Der Geruch erinnert an Bromtoluol. Sie giebt beim Nitriren ein Nitroproduct.

Nitrodibromtoluol $C_7H_5NO_2Br_{m}{}_2$. Es krystallisirt aus Benzin in schönen prismatischen Krystallen, die bei 79° schmelzen.

Da in Uebereinstimmung mit der Theorie schon alle 6 isomeren Formen bekannt sind, so füge ich der besseren Uebersicht wegen eine Tabelle bei.

	$C_7H_6Br_2$	Schmelzpunct	Siedep.	spec. Gew.	$C_7H_5Br_2NO_2$ Schmelzp.	$C_7H_5Br_2NH_2$ Schmelzp.
Fittig's aus Toluol	p—m 1 : 3 : 4	107—8°	245°	—	—	—
Aus Dibrompara-toluidin	o—o 1:2:6 (?)	60°	241°	—	124°	73°?
Aus Dibrommeta-toluidin	o m 1:2:5 (?)	42,5°	239°	—	59°	50°?
Aus Orthobromtoluol u. Orthobrommetatoluidin	m—o 1:2:3 (?)	Flüssigkeit	238-9°	1,812 (19°)	86 – 7°	83°
Aus Dibromorthotoluidin	m—m 1 : 3 : 5	Flüssigkeit	246°	1,812 (22°)	79°	92,5°?
Aus Orthobromoparatoluidin	p—o 1 : 2 : 4	Flüssigkeit	237°	1,8127 (19°)	86—7°	95°

Die Dibromtoluidine, bei welchen ein ? beigefügt ist, sind nicht aus Nitroverbindungen erhalten, sondern aus isomeren Toluidinen und dienten als Material für die Darstellung der Dibromtoluole. Es gelang mir noch nicht zu beweisen, dass sie den Nitroverbindungen entsprechen.

Wie bekannt bezeichnet Victor Meyer die Salicylsäurereihe mit 1 : 2 und die Oxybenzoesäurereihe mit 1 : 3 indem er diese seine Ansicht auf die Thatsachen gründet, dass die Isophtalsäure aus Sulfobenzoesäure, die nach Barth's Untersuchungen zur Ortho-Reihe gehört, sich bilden lässt, und dass man dieselbe Säure aus Orthobrombenzoesäure erhalten könne.

Wenn man auch mit V. Meyer in dieser Beziehung übereinstimmt, so muss man doch diese Frage als noch nicht genügend begründet betrachten, um so mehr als die Reaction V. Meyer's complicirter sein kann als es scheint.

Ich erlaube mir auf die Reaction Würtz's (diese Zeitschr. N. F. 5, 198) hinzudeuten, der wie bekannt, aus rohem Bromtoluol und Chlorkohlensäureäther die Toluylsäure und die Isotoluylsäure von Ahrens, die bei 90° schmilzt, erhielt. — Unterdessen zeigten Hübner und Wallach, dass beim Bromiren des Toluols sich zwei Bromtoluole bilden. Aus den dargestellten Sulfoverbindungen, die aus dem krystallisirten und dem flüssigen Bromtoluol erhalten wurden, und aus der Vergleichung dieser Verbindungen mit den Sulfoverbindungen des Orthobromtoluols ist ersichtlich, dass sich beim Bromiren des Toluols nicht Ortho- sondern wahrscheinlich Metaverbindungen bilden, was vollständig mit der Wirkung der NO_2-gruppe in der Toluolreihe übereinstimmt, da diese Gruppe überall wie das Brom wirkt. Diese Reactionen sind denjenigen von V. Meyer gerade entgegengesetzt und es scheint mir, dass zur Annahme der von Victor Meyer vorgeschlagenen Bezeichnung noch vielseitige Versuche nöthig sind. —

S. Petersburg, im Juli 1871.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Butlerow.

(Akad. z. Petersburg. (1871) 16, 290)

1. *Ueber die Eigenschaften des Trimethylcarbinols.* Von A. Butlerow. — Das vollständig entwässerte Trimethylcarbinol bildet lange, rhombische, prismatische, doppelbrechende Nadeln, oder Tafeln. Es schmilzt und erstarrt bei 25—25,5°, zieht sehr leicht Wasser an und wird dann flüssig. Es siedet bei 82,5° (unter 750,0 Mm. Druck),

verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Wärme. Sein spec. Gew. bei + 30° ist = 0,7788, sein Ausdehnungscoefficient zwischen + 30° und + 50° ist 0,0136 für 1°. Nimmt man denselben Ausdehnungscoefficienten zwischen 0° und 30° an, so ist die Dichte des Trimethylcarbinols bei 0° = 0,8075.

Trimethylcarbinolhydrat $2C_4H_{10}O + H_2O$ ist noch bei 0° flüssig, siedet stetig bei 80°. In Schnee und Kochsalz erstarrt es zu feinen seidenartigen Nadeln. Sein spec. Gew. bei 0° ist 0,8276, sein Ausdehnungscoefficient zwischen 0° und 20° = 0,00108 für 1°. Beim Mischen von Trimethylcarbinol und Wasser tritt sehr starke Zusammenziehung ein. Nimmt man zum Ausgangspunct die berechnete Dichte des reinen Trimethylcarbinols bei 0°, so ist die berechnete Dichte für das Hydrat $2C_4H_{10} + H_2O$ gleich 0,8247 bei 0°; die berechnete und gefundene Dichte zeigt hier einen Unterschied von 0,0029. Die Zusammenziehung ist noch viel beträchtlicher für eine Mischung von 1 Mol. Trimethylcarbinol und 1 Mol. Wasser, doch scheint keine Verbindung vorzuliegen. Die Dichte dieser Mischung wurde zu 0,8490 bei 0° gefunden und zu 0,8391 berechnet, also ein Unterschied von 0,0099.

Das Trimethylcarbinol wurde mit Aetzbaryt entwässert.

2. *Triäthylcarbinol.* Von A. Nahapetian. — Das Triäthylcarbinol wurde aus Propionsäurechlorid (Siedep. 80—81°) und Zinkäthyl (Siedep. 118°) dargestellt. Die Propionsäure war aus dem Aethylcyanür erhalten worden, welches bei 135—144° siedete. Es wurde 1 Mol. Säurechlorid auf 2 Mol. Zinkäthyl verwendet. Das Gemisch blieb einige Tage stehen und wurde dann auf 100° erhitzt. Darauf wurde die Masse mit Wasser versetzt, der Alkohol in mehr Wasser gelöst und so von einem in Wasser unlöslichen Oel getrennt. Darauf wurde der Alkohol aus der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kali abgeschieden, mit Baryt getrocknet und wiederholt versiedet. Der Siedepunct des Alkohols $C(C_2H_5)_3.OH$ liegt bei 140 bis 142°. Die Bildung des in Wasser unlöslichen Oels kann man vermeiden, wenn man Säurechlorid und Zinkäthyl 25 Tage stehen lässt und *ohne* vorhergehende Erhitzung die Mischung mit Wasser versetzt.

Der Alkohol ist flüssig, auch bei — 20°, riecht campherartig, ist wenig löslich in Wasser und sein spec. Gew. ist gleich 0,8593 bei 0°.

Die Oxydation des Alkohols mit einer Mischung von 3 Theilen Kaliumbichromat, 1 Thl. starker Schwefelsäure und 4 Thl. Wasser gab neben etwas CO_2 ein Heptylen $[(C_2H_5)_2 = C = CH—CH_3]$ welches über Natrium destillirt werden konnte und sich heftig mit Brom vereinigte. Ein Aceton $CO(C_2H_5)_2$ konnte nicht bemerkt werden, dagegen wurden aus der wässrigen Oxydationsmischung Säuren abdestillirt. Das erte Destillat gab ein Silbersalz, das der Verf. für essigsaures Silber erklärt, das spätere Destillat ist nach ihm wahrscheinlich propionsaures Silber.

3. *Dimethylpseudopropylcarbinol.* Von J. Prianichnikow. — Dieser Alkohol $C.OH.(CH(CH_3)_2).CH_3.CH_3$ entsteht aus *Isobutyrylchlorür* $CO.Cl.(CH(CH_3)_2)$ und Zinkmethyl. Die Isobuttersäure wurde aus Gährungsbutylalkohol durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt. Die Säure wurde in das Chlorür verwandelt indem 1 Mol. Säure mit 1 Mol. PCl_5 gemengt und zur Mischung 2 Mol. isobuttersaures Natrium gebracht wurden. Enthält das abdestillirte Chlorid noch Phosphoroxychlorid, so wird sein Phosphorgehalt bestimmt und dem entsprechend isobuttersaures Natrium zugesetzt und 3—4 Stunden gekocht. Das Chlorid scheint bei 92° zu sieden.

1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. Zinkmethyl nach und nach gemischt und 8 Tage sich selbst überlassen, gab durchsichtige Tafeln. Die krystallisirte Masse wurde mit Wasser zersetzt und der Alkohol abdestillirt und mit Baryt getrocknet. Der Alkohol ist flüssig, siedet bei 112—113°, ist löslich in Wasser, riecht campherartig; er wird bei — 35° fest und bildet dann lange, feine Nadeln. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,8364 und sein Ausdehnungscoeffiient für 1° zwischen 0° und 50° = 0,00099.

Mit 3 Thl. Kaliumbrichromat, 1 Thl. starker Schwefelsäureund 4 Thl. H_2O oxydirt, erhielt man, nachdem eine Stunde gekocht worden war, *Aceton* und wenig Essigsäure. $C_6H_{14}O + O_2 = 2C_3H_6O + H_2O$.

4. *Ueber ein neues Amylen.* Von M. Ermolaien. — Dimethyläthylcarbinol wurde aus Propionsäurechlorid und Zinkmethyl dargestellt. Der Alkohol siedet nicht sehr stetig zwischen 99—102°. Sein spec. Gew. bei 0° ist gleich 0,828 (Siedep. 99—100°), bei — 30° bildet er kleine Nadeln. Mit Jodwasserstoffgas giebt er sein am Licht sich bräunendes Jodür. Dieses Jodür zerlegt sich mit sehr gesättigtem alkoholischen Kali ohne äussere Erhitzung unter Abscheidung von flüssigem $C_5H_{10} = C(CH.\overset{II}{C}H_3).\overset{I}{C}H_3.\overset{I}{C}H_3$ oder $C.\overset{II}{C}H_2.CH_3$ $(\overset{I}{C}H_2.CH_3)$, das bei + 35 siedet. Dies Amylen vereinigt sich mit Brom zu einer beim Sieden zersetzlichen dicken Flüssigkeit, mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° erhitzt, giebt es dasselbe Jodür aus dem dies Amylen gebildet worden ist, dies Jodür giebt mit Silberoxyd und Wasser Dimethyläthylcarbinol.

Ueber die Platincyanide und Tartrate des Berylliums.

Von F. Toczynski.

(Inaugural-Dissertation. Dorpat 1871.)

I. *Ueber Beryllerde und ihre Reactionen.* Zur besseren Befreiung von Thonerde und Eisenoxyd versetzt Verf. die Lösung der Beryllerde

in kohlensauren Ammoniak mit so viel Ammoniak, dass ein geringer Niederschlag entsteht, in welchem nach längerer Digestion die Verunreinigungen sich abscheiden. Dies Verfahren ist dem völligen Ausfällen (nach Hofmeister, Journ. pr. Chem. 1859, 761) mit Ammoniak und Wiederlösen in kohlensaurem Ammon vorzuziehen. Die Angabe von Klatzo (Journ. pr. Chem. 106, 227 oder diese Zeitschr. N. F. 5, 129), dass Beryllerde aus ihrer Lösung in kohlensaurem Ammon sich nach einiger Zeit ausscheidet, fand Verf. nicht bestätigt, dagegen fand er, dass Eisenoxyd und Thonerde sich in vielem Ueberschuss von kohlensaurem Ammon lösen, sich jedoch bald wieder abscheiden. Beryllerde zersetzt Ammonsalze beim Kochen, doch treibt sie aus Salmiak nicht alles Ammoniak aus, da eine Doppelverbindung zu entstehen scheint. Geglühte Baryllerde hat diese Eigenschaft verloren, was zur Trennung von Magnesia dienen kann, da diese auch nach dem Glühen sich in Salmiak auflöst. Aus durch Essigsäure angesäuerter Lösung wird sie durch Kochen gefällt, nicht aus neutraler. Bei Gegenwart von Weinsäure wird Beryllerde nicht durch Ammoniak gefällt, weniger Einfluss haben Rohrzucker[1]), Traubenzucker und Glycerin. Saure Platinchloridlösung löst mehr Beryllerde als dem Gehalt an Salzsäure entspricht, auf Zusatz von Wasser oder beim Eindampfen scheidet sich ein gelber voluminöser Körper ab und Alkohol fällt noch mehr desselben, während aus dem Filtrat Krystalle sich gewinnen lassen, die vielleicht Thomson's Salz sind.

II. *Cyanverbindungen des Berylliums. Cyanberyllium* scheint höchstens in sehr verdünnter Lösung bestehen zu können. Die Beryllerde ist unlöslich in Blausäure und Cyanbaryum durch schwefelsaure Beryllerde zersetzt giebt sie eine nur Spuren Cyanberyllium enthaltene Lösung. *Ferrocyanberyllium* wurde als hellgrüne Masse durch Zersetzung von Ferrocyanbaryum mit schwefelsaurer Beryllerde erhalten. *Ferricyanberyllium* wurde aus der Lösung des vorigen Salzes mit Chlor als olivengüne Masse oder verzweigte Krystalle, welche sich leicht zersetzen, erhalten. *Rhodanberyllium* auf gleiche Weise dargestellt, scheint Krystalle zu bilden. Bei 100° verdampft, scheidet sich Pseudoschwefelcyan aus und es entsteht ein zäher Syrup. *Nitroprussidberyllium* rein zu bekommen gelang nicht, die auf analoge Weise wie die vorige erhaltene amorphe olivengrüne Masse war ein Gemenge von basischem Nitrit mit der eigentlichen Verbindung. *Berylliumplatincyanür* (H = 1, C = 12, Be = 9,23, Pt = 197,4 u. s. w.) $BePtCy_4$ wurde aus Baryum-Platincyanür mittelst schwefelsaurer Beryllerde erhalten und durch Lösen in einem Gemenge von Alkohol und Aether gereinigt. Bei langsamem Verdampfen bildet es gekrümmte Krystalle, bei raschem mikroskopische eingeschnürten Zellen

1) 1 Theil Eisenoxyd bedarf ungefähr 32 Thl. Rohrzucker und 1 Thl. Thonerde ungefähr 300 Thl. Rohrzucker um bei Gegenwart von Alkalien in Lösung zu bleiben.



ähnliche Körper. Unterhalb 30° ist das Salz wasserhaltig und goldgelb, bei 30° wird es orange und in höherer Temperatur zeigt es rothe und grüne Farben. *Berylliummagnesiumplatincyanür* $Pt_3Mg_2BeCy_{12} + 16H_2O$ krystallisirt aus einem Gemenge von Magnesiumplatincyanür und Berylliumplatincyanür in farblosen Krystallen. Zugleich entstehen jedoch rothgrüne dichroistische, so wie gelbe und und rothe Doppelverbindungen, welche dem Magnesiumplatincyanür sehr ähnlich sind, und in welchen Beryllium und Magnesium enthalten sind. Alle diese Salze krystalliren in kugelförmig gruppirten Nadeln. *Baryumberylliumplatincyanür* konnte nicht dargestellt werden, doch zeigte das erhaltene Baryumplatincyanür neben dem Beryllsalz die Neigung sphärische Aggregation von Krystallen zu bilden.

III. *Berylliumtartrate.* 2 Mol. Weinstein und 1 Mol. hydratische Beryllerde gaben beim Verdunsten zuerst Weinsteinkrystalle und dann eine Reihe sehr eigenthümlicher an Hefezellen erinnernde Krystallformen, welche ein basisches Doppeltartrat sind von der Formel $C_8H_4.H_2.K_2.Be_2O_{12}$. Diese Kügelchen spalten sich in Weinstein und zarte Nadeln, welche ein sehr basisches Tartrat zu sein scheinen. *Kaliumdiberylliumtartrat* $C_8H_2Be_4K_2O_{12} + 3H_2O$ entsteht beim Kochen von Weinsteinlösung mit überschüssiger Beryllerde in hemimorph ausgebildeten Prismen. *Antimonmonoberylliumtartrat.* Durch Kochen von berechneten Mengen Antimonoxyd und Beryllerde mit Weinsäure erhalten, bildet eine glasige Masse. *Antimonsesquiberylliumtartrat* $C_{12}H_6Sb_2Be_3O_{18}$ entsteht beim Kochen des vorigen Salzes mit Beryllerdehydrat und bleibt als glasige Masse zurück. Eine Lösung von Weinsäure, Borsäure und Baryllerde hinterlässt beim Verdunsten eine glasige hygroskopische Masse, Verf. giebt folgende Uebersicht über Doppeltartrate: Weinsäure $C_{12}H_3H_3H_{12}O_{18}$ (verdreifachte Formel). Weinstein $C_{12}H_3K_3H_{12}O_{18}$. Kaliumdiberylliumtartrat $C_{12}H_3K_3Be_6O_{18}$. Kaliummonoberylliumtartrat $C_{12}H_3K_3Be_3H_6O_{18}$. Von Werther dargestelltes Kupfersalz $C_{12}H_3H_3Na_3Cu_{4\,1/2}O_{18}$ (Journ. pr. Chem. 32, 392 (1844)). Antimonsesquiberylliumtartrat $C_{12}H_3H_3Be_3Sb_2O_{18}$. Brechweinstein $C_{12}H_3H_3K_3Sb_3O_{18}$.

Zur Fleischmilchsäure. Von E. Erlenmeyer. — Verf. theilt folgende Beobachtungen über die Fleischmilchsäure mit, die mit Beobachtungen anderer Forscher nicht übereinstimmen. Nach Engelhardt (Ann. Ch. Ph. 65, 363) löst sich fleischmilchsaures Zink in 3,23 Th. kaltem und ebenso viel kochendem Alkohol; Verf. fand die Löslichkeit in Alkohol weit geringer als in Wasser. — Dosios (d. Zeitschr. N. F. 2, 449) oxydirte die Fleischmilchsäure zu Malonsäure, Verf. konnte trotz genauer Befolgung der Dosios'schen Oxydationsmethode keine Malonsäure erhalten. — Nach Wislicenus (diese Zeitschr. N. F. 6, 159) spaltet sich fleischmilchsaures Zink durch Zusatz von starkem Alkohol zu seiner warm concentrirten Lösung in ein sich ausscheidendes schwerlösliches krystallinisches Salz, und in ein gelöst bleibendes amorphes; Verf. fand, dass die weingeistige

Mutterlauge von dem krystallinischen Salz buchstäblich bis zum letzten Tropfen krystallisirte. — Trotzdem, dass zu der heiss gesättigten Lösung des Zinksalzes mehr als das zehnfache Volum starken Alkohols zugesetzt war, blieb die Lösung auch nach dem Abkühlen klar. Erst nachdem einige Kryställchen in die Lösung geworfen wurden, bildeten sich nach einer Stunde vier, den Wegen der Kryställchen entsprechende, isolirt und aufrecht stehende Röhren, deren Wände aus feinen Krystallnadeln bestanden; von diesen Röhren aus brachte dann sehr allmälig eine äusserst voluminöse, aus haarfeinen Nadeln bestehende Krystallmasse die Lösung zum Gestehen. Diese Masse fiel über Nacht zu einem sandigen Krystallpulver zusammen, das sich am Boden des Gefässes absetzte. Die letztere Erscheinung und der vom Verf. gefundene Krystallwassergehalt des Zinksalzes stimmen vollständig mit Engelhardt's Angaben überein, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass Engelhardt und Verf. das nämliche Salz in den Händen hatten; die differirenden Angaben über die Löslichkeit in Alkohol lassen sich vielleicht dadurch erklären, dass das Zinksalz unter Umständen stark übersättigte alkoholische Lösungen bildet. — Die Abweichung der Beobachtungen des Verfs. von denen von Dosios und Wislicenus beruhen vielleicht darauf, dass die Fleischflüssigkeit *manchmal* zwei verschiedene Milchsäuren enthält, von welchen die eine zu Malonsäure oxydirt werden kann und ein in Alkohol lösliches amorphes Zinksalz bildet, dass aber diese beiden Milchsäuren nicht immer neben einander vorkommen. (Ann. Chem. Pharm. 158, 262.)

Ueber die Bildung einer Methyloisäthionsäure. Von E. Erlenmeyer. — Durch Vereinigung von Propylenoxyd mit saurem schwefligsaurem Alkali entsteht eine methylirte Isäthionsäure, entweder

$$\overset{\text{I}}{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ SO_2OH \end{array}} \quad \text{oder} \quad \overset{\text{II}}{\begin{array}{r} CH_2OH \\ | \\ H_3C{-}CH \\ | \\ SO_2OH \end{array}}$$

Die erste dieser Säuren lässt sich vielleicht auch durch Behandlung von Pseudopropylalkohol mit Schwefelsäureanhydrid erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 + SO_2O \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ SO_2OH \end{array}$$

Verf. beabsichtigt Versuche in dieser Richtung.

(Ann. Ch. Pharm. 158, 260.)

Vorlesungsversuch. Von Friedrich C. G. Müller. — Die Erhitzung des Quecksilbers beim Durchleiten des galvanischen Stroms lässt sich durch folgenden Apparat zeigen: Ein Glasröhrchen von etwa 6 Mm. Durchmesser und 6 Cm. Länge wird durch Ausziehen in der Mitte bis zu $^1/_3$ Mm. verengt und darauf U-förmig gebogen. Taucht man in das mit Quecksilber gefüllte Röhrchen die Poldrähte einer mehrzelligen Zinkkohlenbatterie ein, so wird das Quecksilber in dem verengten Theile bis zum Sieden erhitzt. es bilden sich kleine Dampfbläschen, die, den Strom unterbrechend, einen hellen Funken verursachen; da der Dampf

sich sofort verdichtet, wiederholt sich die Erscheinung, und zwar so rasch, dass man einen continuirlichen, sich oft im Röhrchen hin- und herbewegenden Funken zu beobachten glaubt; diese Erscheinung begleitet ein lautes rasselndes Geräusch. (Ann. Ch. Pharm. 158, 135.)

Ueber das Wasser des irländischen Meeres. Von T. E. Thorpe und E. H. Morton. — Das zur Untersuchung verwandte Wasser war im Winter gesammelt, in unmittelbarer Nähe des an der Bahama-Bank stationirten Leuchtschiffes, welches unter 54° 81′ N. B. und 4° 11′ W. L. liegt, sieben engl. Meilen W. N. W. von Ramsay, Insel Man, ungefähr in gleicher Entfernung von den Küsten Englands, Schottlands und Irlands. Eine starke von Süden, wahrscheinlich vom atlantischen Ocean kommende Meeresströmung geht während des grössten Theils des Tages am Schiffe vorbei, so dass das Wasser eigentlich als Wasser des atlantischen Oceans, welches auf dem Weg durch den irländischen Kanal allen Einflüssen der benachbarten Küsten ausgesetzt war, zu betrachten ist. — Das spec. Gew. ist bei 0° = 1,02721, bei 15° = 1,02484. — In 1000 Gr. Wasser sind enthalten:

Chlor	18,62650		Chlornatrium	26,43918
Brom	0,06133		Chlorkalium	0,74619
Schwefelsäure (SO_4)	2,59280		Chlormagnesium	3,15083
Kalk (total)	0,57512		Brommagnesium	0,07052
Kohlensaur. Kalk	0,04754		Schwefelsaur. Magnesia	2,06608
Magnesia	2,03233		Kohlensaur. Magnesia	Spur
Alkalische Chloride	27,18363	oder	Schwefelsaur. Kalk	1,33158
Kalium	0,39131		Kohlensaur. Kalk	0,04754
Natrium	10,40200		Chlorlithium	Spur
Eisenoxyd	0,00465		Chlorammonium	0,00044
Ammoniak	0,00011		Salpetersaur. Magnesia	0,00207
Salpetersäure	0,00156		Kieselsäure	Spur
			Kohlensaur. Eisenoxydul	0,00503
			Summe	33,85946

Durch directes Eindampfen des Wassers wurde die Summe der festen Bestandtheile zu 33,83855 gefunden. — Im Sommer enthält das Wasser der irländischen See etwas mehr feste Bestandtheile; an der oben angegebenen Stelle im August nach anhaltend schönem Wetter geschöpftes Wasser enthielt in 1000 Gr. 34,0821 Gr., darin 2,6239 Schwefelsäure (SO_4) und 18,7353 Chlor. — Nach Forchhammer ist der Salzgehalt des nördlichen Theiles des atlantischen Meeres zwischem den 30. Breitengrade und einer vom nördlichen Schottland nach dem nördlichen Neufundland gezogenen Linie nur geringen Schwankungen unterworfen. Der mittlere Gehalt beträgt 35,976 Grm. in 1000; den merklich geringeren Gehalt des irländischen Meeres schreiben Verf. der in der Nähe des Landes stattfindenden Beimengung von Flusswasser zu. Nach Clemm, Figuier und Mialhe und Bischof enthält das Wasser der Nordsee in der Nähe der Küste 30,5—32,8 Grm. in 1000.

(Ann. Ch. Pharm. 158, 122.)

Ueber die Zersetzung von Cyan durch alkoholische Salzsäure. Von J. Volhard. — Leitet man Cyangas in absoluten Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, so entstehen Salmiak, Oxaläther, und Chloräthyl:

$$C_2N_2 + 4C_2H_6O + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl.$$

Als Nebenproduct bildet sich etwas Ameisenäther, und, wenn der Alkoho nicht mit Salzsäure gesättigt war, Oxamid.

(Ann. Chem. Pharm. 158, 118.)

Vorläufige Notiz über die Bildung von Olefinen aus Paraffin durch Destillation unter Druck. Von Th. E. Thorpe und John Young. Wenn Paraffin in einem verschlossenen Gefäss auf hohe Temperatur erhitzt wird, verwandelt es sich unter Entwicklung von nur wenig Gas fast ganz in Kohlenwasserstoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Das aus Paraffin von 44,5° Schmelzpunct auf diese Weise erhaltene Gemenge begann bei 18° zu sieden, aber die unter 100° übergehende Menge war verhältnissmässig klein, bei weitem die grössere Menge siedete zwischen 200 und 300°. Durch wiederholte fractionirte Destillation wurde aus dem unter 100° siedenden Theil *Amylen* (Siedep. 36°) und *Hexylen* (Siedep. 65—70°) erhalten. Beide Kohlenwasserstoffe verbanden sich direct mit Brom und lieferten ein bei 180° siedendes Amylenbromür und ein bei 195° unter geringer Zersetzung siedendes Hexylbromür.

(Chem. News 23, 124.)

Aufschliessen der durch Säuren nicht zersetzbaren alkalihaltigen Silicate. Von L. R. v. Fellenberg-Rivier. — Zur Bestimmung der Alkalien in den genannten Silicaten schliesst Verf. dieselben auf durch ein Gemisch von Barythydrat und Chlorcalcium. Auf 1 Th. Silicat wendet er 1 Th. Barythydrat und 4—5 Th. Chlorcalcium an. Schmelzender Aetzbaryt greift Platin sehr stark an. Das kann vermieden werden, wenn man zuerst das Chlorcalcium schmilzt, dieses beim Erkalten im Tiegel so umherschwenkt, dass es die Tiegelwandung bedeckt, nun das Barythydrrt daraufgiebt, wieder schmilzt, nach dem Erkalten das Silicat in den Tiegel bringt und nun eine Viertelstunde lang zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse löst sich leicht aus dem Tiegel los. Man weicht sie mit Wasser auf, sammelt den unlöslichen Rückstand auf dem Filter und wäscht ihn aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt. Das Filtrat wird durch Schwefelsäure und Ammoniumcarbonat von den alkalischen Erdsalzen befreit und liefert dann beim Eindampfen und Glühen die Alkalimetalle direct als Chlormetalle.[1]) Den in Wasser unlöslichen Rückstand kann man durch Säuren zersetzen und so noch Kieselsäure u. s. w. bestimmen.

(Z. analyt. Chem. 1870, 459.)

Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure. Von Dr. P. Wagner. — Den von F. Schulze angegebenen Apparat zur Ausführung der Pettenkofer'schen Kohlensäurebestimmung hat Verf. verändert. Der Apparat besteht aus zwei Theilen, dem Entwicklungs- und dem Absorptionskolben. Das Entwicklungsgefäss ist ein weithalsiger Kolben von etwa 150 Cc. Inhalt. Er ist geschlossen durch einen dreifach durchbohrten Kork. Die eine Durchbohrung trägt ein knieförmig gebogenes Rohr, dessen einer Schenkel bis nahe auf den Boden des Entwicklungsgefässes reicht, während der obere mit einem Kolben in Verbindung steht, der Barytlösung enthält, so dass durch ihn und ein noch vor ihm angebrachtes Urohr, das mit Natronkalk gefüllt ist, ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom in das Entwicklungsgefäss gesogen werden kann. Die zweite Durchbohrung des auf dem Entwicklungskolben befestigten Stopfens trägt ein gerades, ebenfalls bis auf den Boden des Gefässes reichendes Glasrohr, durch welches an einem kleinen Trichter, der durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann, die zur Zersetzung der Carbonate nöthige Säure eingeführt wird. In der dritten Durchbohrung endlich ruht ein langes erst auf-, dann abwärtsgebogenes Glasrohr, durch welches die entwickelte Kohlensäure dem Absorptionsapparat zugeführt wird. Der auf-

---

1) Wie hier nach der Fällung mit Schwefelsäure noch Chlormetalle zurückbleiben können, ist nicht recht verständlich. B.

steigende Schenkel dieses Verbindungsrohrs dient zum Zurückhalten der beim Erhitzen des Entwicklungskolbens möglicher Weise mitgerissenen Säure. Der Absorptionskolben hat einen Inhalt von etwa 200 Cc. Auch er ist durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die mittlere Durchbohrung trägt ein zu einer Spitze ausgezogenes, knieförmig gebogenes Rohr, durch welches die Kohlensäure eingeführt wird. Die Spitze ragt bis nahe an den Boden des Gefässes und taucht hier in Quecksilber. Eine zweite Durchbohrung des Stopfens trägt ein ausgezogenes, etwa 11 Mm. weites und 20 Cm. hohes Gasrohr, das zum Theil mit erbsengrossen Glassplittern gefüllt ist. Damit dieses Rohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt ist, ist ein mit Natronkalk gefülltes U-rohr an das obere Ende desselben gelegt. Durch die dritte Durchbohrung endlich ist ein kurzes knieförmig gebogenes Rohr gesteckt, das nur gerade durch den Kork reicht, aussen aber durch einen Kautschuckschlauch und Glasstopfen geschlossen werden kann. — Der zu analysirende Körper wird nun zunächst in dem Entwicklungsgefässe mit etwa 10 Cc. ausgekochten Wassers übergossen, der ganze Apparat dann geschlossen und ein kohlensäurefreier Luftstrom durchgesogen. Ist die Luft im Apparate erneuert, so giesst man die titrirte Barytlösung durch das mit Glassplittern gefüllte weite Rohr in den Absorptionskolben, schliesst wieder und lässt nun, während ein Luftstrom hindurch gesogen wird, Säure in den Entwicklungsapparat. Hört die Kohlensäureentwicklung auf, so erhitzt man das Entwicklungsgefäss bis nahe zum Sieden. Ist so alle Kohlensäure in den Absorptionskolben übergetrieben, so nimmt man den Apparat auseinander, spült mit heissem Wasser die Barytlösung aus dem weiten Glasrohr in das Absorptionsgefäss und titrirt mit Oxalsäure zurück unter Anwendung von Curcumatinctur als Indicator.

(Z. analyt. Chem. 1870, 446.)

Ueber das Vorkommen des amorphen Quecksilbersulfids in der Natur. Von Dr. Giedeon E. Moore. — Ein von Whitney in Californien gefundenes schwarzes Quecksilbererz hat Verf. näher untersucht. Der Gang in welchem das Erz gefunden wurde, bestand aus einer äussern Schicht von Eisenkies, welche das schwarze Erz umschloss, auf dem schliesslich im Innern des Ganges noch Krystalle von Zinnober sich fanden. Das Mineral ist vollständig amorph, sehr spröde, nimmt beim Reiben Metallglanz an, ist schwarzgrau von Farbe, giebt auf Porzellan einen schwarzen Strich und besitzt ein spec. Gew. von 7,701—7,748. Das Mineral lässt sich sublimiren, das schwarze Sublimat liefert rothes Pulver. Die Analyse zeigte, dass das schwarze Erz aus Schwefelquecksilber (HgS) besteht, neben dem nur kleine Mengen von Eisenkies und Gangort (Quarz) vorkommen. — Es wäre denkbar gewesen, dass bei der Analyse übersehene kleine Mengen von fremden Beimengungen die schwarze Farbe bedingt hätten. Aber directe Versuche zeigten dem Verf. die Abwesenheit von Arsen, Antimon, Selen, Tellur und bituminösen Körpern, nur solche könnten im vorliegenden Falle eine dunkle Färbung bewirken. Wenn es so schon wahrscheinlich ist, dass das vorliegende Quecksilbererz schwarzes Quechsilbersulfid ist, so wird der sichere Beweis noch geliefert durch das Studium des durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Quecksilbernitrat gefällten Sulfids. Auch dieses lässt sich zu metallglänzender Masse zusammendrücken, auch dieses besitzt das spec. Gew. 7,552. Wie dieses künstliche Sulfid geht auch das natürliche durch Behandlung mit Vielfachschwefelalkalien in Zinnober über. Erhitzt man den Zinnober bis zur Schwärzung, kühlt ihn dann rasch ab, so bekommt man ein ebenfalls schwarzes Sulfid von dem spec. Gew. 7,980, während Zinnober bekanntlich das sp. Gew. 8,090 zeigt.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 319.)

Bestimmung des Kalis in Form von Weinstein und Trennung des Kali vom Natron. Von Dr. E. Fleischer. — Das Kaliumbitartrat ist bei Gegenwart von freier Weinsäure oder saurem Ammoniumtartrat so unlöslich in 50procentigem Alkohol, dass es nicht gelingt, in der zum Waschen benutzten Flüssigkeit Spuren von Kalium nachzuweisen. Selbst 70-procentiger Alkohol löst dagegen das saure Ammoniumtartrat in solchem Grade auf, dass man mit Platinchlorid in der filtrirten Flüssigkeit Ammonium erkennen kann. — Das saure weinsaure Natrium ist viel löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniumsalz. Aber doch gelingt es nicht, aus einem Gemische von essigsaurem Natrium und Ammonium nur letzteres durch Weinsäure zu fällen. Bindet man jedoch das Natrium an stärkere Säuren, dann kann man mit Hülfe von Weinsäure leicht das Ammonium vollständig niederschlagen. Ein Gemisch von Natriumtartrat, Salmiak in entsprechender Menge und Alkohol giebt immer ein Filtrat, das frei ist von Weinsäure. Giebt man daher zu einer Mischung eines Natriumsalzes mit einer Mineralsäure und essigsaurem Ammonium freie Weinsäure, so entsteht nur saures weinsaures Ammonium, niemals wird auch Natrium an Weinsäure gebunden. Diese Verhältnisse benutzt nun Verf. um eine genaue Trennung von Kalium und Natrium mit Weinsäure zu erreichen. — Nur Alkalisalze und nur Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure dürfen zugegen sein. Die schwach salzsaure Lösung wird auf 20—30 Cc. eingedampft und essigsaures Ammonium zugefügt. Hierauf setzt man so viel reine Weinsäure zu, als zur Fällung des Kalis erforderlich ist, jedenfalls muss das essigsaure Ammonium ausreichen, um alle Weinsäure zu binden. Hat sich der Niederschlag gebildet, so setzt man das 1½fache Volum Alkohol von 95 Proc. zu, lässt Chlor absitzen und filtrirt. Der Niederschlag wird mit 60procentigem Alkohol ausgewaschen. Er besteht aus den sauren Tartraten von Kalium und Ammonium. Er wird in heissem Wasser gelöst und dann mit Normalalkali auf Blaufärbung titrirt. Darauf fügt man eine abgemessene Menge Normalkali zu, kocht bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und titrirt wieder mit Säure auf roth. Man hat so die Zahlen, um berechnen zu können, wie viel Kali nothwendig war zur Zersetzung des vorhandenen Ammoniumsalzes, man kennt durch die erste Titration die Summe von Kalium und Ammoniumsalz, folglich kann man die Menge des vorhandenen Kaliums berechnen. (Z. analyt. Chem. 1870, 331.)

Notiz über neue Verbindungen, welche durch Vereinigung der verschiedenen Cyansäure-Aether mit den Aethern der aromatischen Aminsäuren entstehen. Von Aug. Cahours und H. Gal. — Die Methode, deren sich Verf. zur Darstelllung dieser Verbindungen bedient haben, ist die von Wöhler herrührende und in neuerer Zeit sur Darstellung der Oxybenzuraminsäure von Menschutkin (diese Zeitsdhr. N. F. 4, 275 und 5, 52) benutzte. Die Schwefelsäureverbindungen der Aether der Benzaminsäure, Cuminaminsäure, Anisaminsäure u. s. w. wurden mit wässrigen Lösungen von cyansaurem Kalium zusammengebracht und die entstandenen Verbindungen aus Alkohol und siedendem Wasser umkrystallisirt.

Eine andere Klasse von Verbindungen wurden durch Zusammenbringen der flüssigen oder durch gelindes Erwärmen geschmolzenen Aether der Aminsäuren mit dem gleichen Volumen der Cyansäure-Aether erhalten. Auch hier fand die Reaction sofort unter Freiwerden von Wärme statt und es bildeten sich Körper, die durch Lösen in Alkohol u. s. w. leicht in schönen Krystallen erhalten werden konnten. Die Verf. behalten sich die Einzelbeschreibung der vielen von ihnen auf diese Weise bereiteten Körper welche der Gruppe der zusammengesetzten Harnstoffe angehören für eine ausführliche Abhandlung vor. (Compt. rend. 71, 462.)

Ueber Vorkommen von Amygdalin und eine neue, dem Asparagin ähnliche Substanz in Wickensaamen (Vilia sativa). Von Ritthausen und Kreusler. — Bei dem Uebergiessen von gepulverten Wickenkörnern, die aus Att'ca stammten, mit Wasser bemerkten die Verf. den Geruch nach Blausäure. Es gelang auch, in dem Destillate des Gemisches mit den gewöhnlichen Reactionen die Anwesenheit der Blausäure zu beweisen. Bis jetzt kennt man im Amygdalin nur eine Substanz, die unter den gegebenen Verhältnissen Blausäure liefert, die Verf. sind deshalb der Ansicht, dass in den Wickenkörnern Amygdalin enthalten ist, obgleich es ihnen nicht gelang, diesen Körper aus dem Samen abzuscheiden. Nicht nur die griechische, auch alle andern Wickensorten zeigen dasselbe Verhalten gegen Wasser.

1 Pfd. Wickensamen wurde zerkleinert mit 4½ Liter Spiritus von 0,38 sp. Gew. ausgekocht. der Extract bis auf ⅛ abdestillirt und nach dem Erkalten, zur Abscheidueg einer klebrigen Masse, Aether zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde abgegossen, dann der Aether und Spiritus abdestillirt und zu dem Reste wieder viel Aether gegeben. Dadurch schied sich eine gelbe Flüssigkeit ab, die nach etwa 24 Stunden federfahnenartige Krystalle lieferte von der Zusammensetzung $C_8H_{16}N_4O_6$. Diese Zusammensetzung zeigt, dass der Körper kein Amygdalin ist, sondern dem Asparagin sehr nahe steht. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt die Verbindung zuerst und verbrennt dann unter starkem Aufblähen und Entwicklung von brenzlichem Holzgeruch. In kaltem Wasser löst sich der Körper wenig, in warmem mehr, kann aber nur aus kochenden schwachen Weingeist in guten Krystallen erhalten werden. In starkem Weingeist ist die Verbindung wenig löslich. Sie ist geschmacklos, reagirt schwach alkalisch, gab aber mit Platinchlorid kein gut characterisirtes Doppelsalz. Nur in den attischen Wicken wurde diese Substanz bis jetzt gefunden, die übrigen Wicken enthielten sie nicht. (J. pr. Chem. N. F. 2, 333.)

Notiz über die Prüfung von Glycose enthaltendem Zucker. Von C. Haughton Gill. — Vor der optischen Prüfung wird die Zuckerlösung in der Regel durch Zusatz von basisch essigsaurem Blei entfärbt. Der Verf. findet, dass dieses Reagenz, wenn in dem Zucker Invertzucker enthalten ist, so grossen Einfluss auf die Ablenkung der Polarisationsebene ausübt, dass die durch sogenannte Polarisation gemachten Bestimmungen vollständig werthlos werden. Nähere Untersuchung zeigte, dass das basische Bleisalz nicht das optische Verhalten der Dextrose, wohl aber das der Levulose verändert und zwar in der Weise als ob die ganze Menge der Levulose in Dextrose übergegangen wäre. Diese Aenderung ist jedoch nicht permanent, denn wenn das Blei aus der Lösung entfernt oder die Flüssigkeit angesäuert wird, erlangt sie ihr früheres Ablenkungsvermögen wieder. Die Veränderung wird nicht bewirkt durch die alkalische Reactions des Bleisalzes allein, denn schwache Natronlauge und Ammoniak bewirken keine Veränderung so lange als sie nicht zerstörend auf den Zucker einwirken. Wahrscheinlich bildet sich eine lösliche Bleiverbindung der Levoluse, die die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Um das Blei zu entfernen und die Flüssigkeit sauer zu machen, empfiehlt der Verf. die Anwendung einer starken Lösung von schwefliger Säure, welche in der Kälte selbst nach 24stündigem Stehen keinen Einfluss auf den in der Lösung enthaltenen Rohrzucker ausübt und noch den Vortheil besitzt, dass sie die Flüssigkeit stark bleicht. Schliesslich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass auch die Zuckerbestimmungen mit der Fehling'schen Lösung ungenau werden, wenn Bleiessig zum Ausfällen der Zuckerlösung angewandt wurde, weil dann ausser dem Kupfer auch Blei reducirt werde.

(Chem. Soc. J. 9, 85.)

Ueber die Wirkung des Zinks auf Benziltetrachlorid und andere Chlor- und Bromproducte. Von N. Zinin. — Durch Vertretung von Wasserstoff durch Chlor aus Kohlenwasserstoffen entstandene Chloride, werden durch Zink nicht verändert, Zink greift aber die in Alkohol oder Aether gelösten Additionsproducte nicht gesättigter Kohlenwasserstoffe lebhaft an, indem die Verbindungen, von denen sie sich ableiten, rückgebildet werden. So giebt Naphtalintetrabromür Naphtalin, Stilbendibromür Stilben, Tolandibromür und -dichlorür Tolan und die entsprechenden Verbindungen des Benzols Benzol. Benziltetrachlorür (diese Zeitschr. N. F. 4, 718) giebt in heisser alkoholischer Lösung mit Zink behandelt, zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{10}Cl_2$, das erste bildet weissglänzende rhombische Blätter, welche bei 153° schmelzen und in 10 Theilen kochendem Alkohol löslich sind, das zweite krystallisirt in langen Nadeln oder sechsseitigen Prismen, schmilzt bei 63° und löst sich in jeder Menge kochenden Alkohols. 10 Theile Tetrachlorür liefern 2,2—2,4 Theile der ersten und 6—5,2 Theile der zweiten Verbindung. Aether und Essigsäure lösen beide. Sie destilliren unzersetzt. Von Zink werden sie nicht angegriffen, ebensowenig von alkoholischem Kali bei 150°, Natriumamalgan dagegen wandelt sie in Tolan um. (Bull. Acad. St. Petersb. (1871) 16, 173.)

Untersuchungen über die Phenoläther. Von E. Lippmann. — I. *Epioxyphenylhydrin.* Epichlorhydrin giebt mit Phenolkalium in absolut alkoholischer Lösung erhitzt, neben Chlorkalium ein sich mit Wasser abscheidendes Oel, welches nach dem Erhitzen auf 200° erstarrt und durch Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es sind (nach Ditscheiner's Messungen) prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $CH_2(C_6H_5O)(CH.O.CH_2)$.

II. *Ueber die Einwirkung von Brom auf phenetolschwefelsaures Kali.* Setzt man Brom zu einer wässrigen Lösung von phenetolschwefelsaurem Kali (diese Zeitschr. N. F. 5, 470) bis es nicht mehr entfärbt wird, so bilden sich mit Oel getränkte Krystalle. Durch Behandeln mit Aether, welcher das Oel löst, oder durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei das Oel zurückbleibt, gewinnt man das Kalisalz der gebromten Phenetolschwefelsäure $C_6H_3Br(O\,C_2H_5)(SO_3K)$ in langen Spiessen, und aus diesem durch doppelte Zersetzung mit den entsprechenden Nitraten und Chlorüren andere Salze.

Silbersalz $C_3H_3Br(OC_2H_5)SO_3Ag$. Glänzende Blättchen in heissem Wasser löslich.

Bleisalz $[C_3H_3Br(O.C_2H_5)SO_3]Pb$. Blätter, schwieriger löslich als das vorige Salz.

Baryumsalz $[C_6H_3Br(OC_2H_5)SO_3]Ba$. Glänzende in heissem Wasser schwer lösliche Schuppen.

Kalksalz $[C_6H_3Br(O.C_2H_5)SO_2]Ca$. Krystallisirt mit Wasser in Nadeln welche bei 160° das Krystallwasser verlieren.

Die *Bromphenetolschwefelsäure* $C_6H_3Br(O.C_2H_5)SO_3H + 4H_2O$ wurde aus einer mit Aether vermischten Lösung des Kalisalzes mittelst Schwefelsäure erhalten als mittlere ölige Schicht welche beim Eindampfen krystallisirt. Sie ist zerfliesslich, dagegen in Aether und Alkohol unlöslich. Das Oel welches bei der Behandlung des phenetolschwefelsauren Kalis mit Brom sich zugleich mit den Krystallen ausgeschieden hatte, wird vom Aether durch Verdunsten getrennt und erstarrt dann zu glänzenden, nach Ditscheiner schief prismatischen Tafeln und ist *Dibromphenetol* $C_6H_3Br_2(O.C_2H_5)$. In der vom Kalisalz abfiltrirten wässrigen Lösung ist ein Gemenge von Bromkalium und saurem schwefelsauren Kali enthalten.

III. *Ueber das einfach gebromte Phenetol.* Directes Bromiren des Phenetols gab sehr geringe Ausbeute, da die Einwirkung sehr heftig ist. Besser zersetzt man des Kalisalz das einfach gebromten Phenols mit Jodäthyl bei 170°. Man behandelt mit Wasser und erhält durch fractionirte

Destillation *gebromtes Phenotal* als Flüssigkeit von 233° Siedepunct, neben höheren Producten. Aus Bromphenetol und Aethylbromür mit Natrium eine äthylirte Verbindung zu erhalten, gelang nicht, es bildete sich eine explosive blaue Natriumverbindung. Besser scheint die Reaction mit Magnesium vor sich zu gehen. (Akad. zu Wien, (1871) 62, 605.)

Ueber das Benzoylsuperoxyd und sein Verhalten gegen Amylen. Von A. Sperlich und E. Lippmann. — Da die Ausbeute an reinem Baryumsuperoxyd beim Mischen von Wasserstoffsuperoxyd mit Baryt eine sehr geringe ist, haben sich die Verf. des käuflichen 54 Proc. BaO_2 enthaltenden bedient. Mit äquivalenter Menge reinen Benzoylchlorürs [1] trocken gemengt, dann mit Wasser behandelt, liefert es Benzoylsuperoxyd mit den von Brodie (Pogg. Ann. 1864, 372) angegebenen Eigenschaften, auch gleicher Krystallform.

Benzoylsuperoxyd mit Amylen und Aether auf 100° erhitzt, liefert neben Benzoesäure ein Oel, welches sich bei der Destillation selbst im leeren Raum zersetzt. (Akad. z. Wien, (1871) 62, 613.)

Ueber das Monoacetrosanilin. Von C. Becherhinn. — Dieses wurde vom Verf. durch Wirkung von Acetamid auf salzsauren Rosanilin erhalten unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_3O.NH_2 = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3 + NH_3$. Man erhitzt 200 Grm. Fuchsin mit 40 Grm. Acetamid auf 180—185°, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, entfernt mit Wasser unzersetztes Fuchsin, löst in Alkohol und fällt mit wässriger Salzsäure das Chlorhydrat des Acetrosanilins, welches durch Auswaschen und wiederholte Fällung gereinigt wird. Das freie Acetrosanilin ist ein chokoladebraunes, in Alkohol mit rother vom Fuchsin verschiedener Farbe lösliches, in Wasser, Aether und Alkalien unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}(C_2H_3O)N_3,HCl$. Aus alkoholischer Lösung durch Verdunstung erhalten, ist es dunkelbroncefarbig metallglänzend, dunkelblau durchscheinend. Die Lösung wird von kohlensaurem und ätzendem Kali wie von verdünnter Salzsäure gefällt, von Salzsäure im Ueberschuss dagegen grasgrün und endlich missfarbig gefärbt. Auf nicht gebeizter Faser haftet es nicht gut. Mit Aetzkali wird die freie Base $C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$ erhalten, als röthlichbraunes an der Luft unter Oxydation rothviolett werdendes, in Wasserstoffgas unveränderliches Pulver, in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es mit rother Farbe sehr leicht, in Aether, Wasser und Alkalien nicht löslich. Aus alkoholischer Lösung durch Verdunstung erhalten, ist es eine rothbraune Porzellanglanz zeigende Masse. Mit alkoholischem Kali auf 130° erhitzt, liefert es Rosanilin und Essigsäure. Mit Natriumamalgam giebt es ein gelbes Reductionsproduct, dessen salzsaures Salz in Alkohol mit himmelblauer Farbe löslich ist und durch Wasser gefällt wird. Schwefelammonium giebt einen ähnlichen aber als Chlorhydrat violetten Körper. (Akad. z. Wien, (1871) 62, 412.)

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Brunnenwasser. Von Karl Knapp. — Setzt man zur Bestimmung der freien Kohlensäure in kalkhaltigem Brunnenwasser zu demselben titrirtes Barytwasser und sucht dann den nicht an Kohlensäure gebundenen Barytüberschuss durch Zurücktitriren mit Oxalsäure zu bestimmen, so kann es scheinen, als ob das Wasser gar keine Kohlensäure enthielte, wenn man direct nach dem Zusatz des Barytwassers zurücktitrirt. Bei einem solchem Versuch wurde zur Neutralisation des Barytwassers ebenso viel Oxalsäure verbraucht, als

---

1) Benzoylchlorür erstarrt in einer Kältemischung in Nadeln.

auch vor dem Zusatz zu dem Brunnenwasser erforderlich war. Es beruht dies offenbar darauf, dass der Kalkgehalt des Wassers die Bildung von amorphem kohlensaurem Kalk veranlasst, welcher in Wasser löslich ist und von Oxalsäure zersetzt wird. Dieser amorphe kohlensaure Kalk wird bei längerem Stehen oder beim Kochen krystallinisch und dann nicht mehr von Oxalsäure zersetzbar. Verf. fand in dem nämlichen Wasser, welches direct nach Zusatz von Chlorbaryum und Barytwasser zurücktitrirt anscheinend keine Kohlensäure enthielt, durch Titration nach dem Kochen (— und nachherigen Abkühlen —) 0,129 Grm., nach 8stündigem Stehen 0,106 Grm., nach dreissigstündigem Stehen 0,112 Grm. Kohlensäure in 1000 Cc. — Aber auch der kohlensaure Baryt scheint durch die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk etwas verändert zu werden. Während in kohlensaurem destillirtem Wasser durch Barytwasser sofort ein Niederschlag entsteht, wird Brunnenwasser durch wenig Barytwasser gar nicht, oder nur schwach getrübt und erst durch überschüssiges Barytwasser gefällt. Um diesen Einfluss des Kalks direct festzustellen, wurden 100 Cc. der Kohlensäurelösung, die durch Einleiten von Kohlensäure in destillirtes Wasser hergestellt war, mit Chlorbaryum und 5 Cc. Gypslösung und darauf mit Barytwasser versetzt. In dem reinen Kohlensäurewasser wurden in Uebereinstimmung mit der Rechnung 0,015 Grm. Kohlensäure in 100 Cc. gefunden, in dem mit Gyps versetzten wurden durch sofortige Titrirung nur 0,0048 Grm. in 100 Cc. angezeigt. Man begegnet demnach bei der Bestimmung der Kohlensäure in kalkhaltigem Wasser den nämlichen Schwierigkeiten, ob man zur Sättigung der Kohlensäure Kalkwasser oder Barytwasser anwendet. Wasser, welches wenig Magnesia enthält, wird zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten am einfachsten nach dem Barytzusatz erhitzt; bei Wasser mit grösserem Magnesiumgehalt sind die bereits von v. Pettenkofer angegebenen Vorsichtsmassregeln zu beachten. (Ann. Ch. Pharm. 158, 112.)

Umwandlung von Ameisensäure in Methylalkohol. Von Ad. Lieben und A. Rossi. — Verf. haben bei 100° getrocknetes fein gepulvertes ameisensaures Calcium in Portionen von je 10 Gr. der trockenen Destillation unterworfen. Das in einer von Kältemischung umgebenen U-Röhre condensirte, der Menge nach sehr geringe Destillationsproduct war eine wasserhelle, zum Theil wohl auch aus Wasser bestehende Flüssigkeit, auf der eine kleine bräunliche Schicht schwamm. Dasselbe roch aldehydartig, zugleich aber empyreumatisch, reducirte ammoniakalische Silberlösung, war also wohl der Hauptsache nach, oder enthielt wenigstens Formaldehyd. Dasselbe wurde in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst, dann portionsweise äquivalente Mengen von Natriumamalgam und Schwefelsäure zugesetzt, während zugleich durch Eiswasser gekühlt wurde; die Flüssigkeit verlor auch durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Schwefelsäure die Fähigkeit, Silberlösung zu reduciren, nicht vollständig. Aus der vom unlöslichen Oel getrennten Flüssigkeit konnte durch mehrfache Destillationen und Sättigen der flüchtigeren Destillate mit Kaliumcarbonat *Methylalkohol* abgeschieden werden, der den Geruch von unreinem Methylalkohol hatte und bei 66—67° unter heftigem Stossen siedete. Verf. erhielten aus 250 Grm. ameisensaurem Calcium 3—4 Grm. Methylalkohol, welche Zahl übrigens nur als untere Gränze gelten kann. Durch Ueberführung in Jodmethyl und oxalsaures Methyl wurde die Identität des erhaltenen Methylalkohols mit dem gewöhnlichen Methylalkohol noch sicherer festgestellt. (Ann. Ch. Pharm. 158, 107.)

Ueber den Isotrimorphismus des Zinnoxyds und der Titansäure und über die Krystallform der Zirkonerde. Von Gustav Wunder. — Es gelang dem Verf. unter Anwendung der Krystallisation in Glas-

perlen das Zinnoxyd in den Formen zu erhalten, in denen die Titansäure den Rutil und Anatas bildet. Aus einer mit Zinnoxyd gesättigten Boraxperle krystallisirt beim nachherigen schwächern Erhitzen das Zinnoxyd in den charakteristischen quadratischen Zwillingen, wie sie am Zinnstein und am Rutil vorkommen. Aus einer Phosphorsalzperle krystallisirt das Zinnoxyd in der Form des Anatas. Man kann die Krystalle aus beiden Perlen durch Behandlung mit warmer Salzsäure abscheiden. Aus einer Perle, die aus gleichen Theilen Borax und Phosphorsalz geblasen ist, krystallisirt das Zinnoxyd noch in Rutilform, setzt man einer solchen Perle aber noch wenig Phosphorsalz zu, erhitzt es stark und lässt nachher krystallisiren, so bekommt man schön ausgebildete Krystalle in der Anatasform. Zinnchlorid und Wasserdampf durch eine glühende Porzellanröhre geleitet geben bekanntlich Krystalle von der Form des Boraxits, der Isotrimorphismus von Zinnoxyd und Titansäure ist also nachgewiesen. — Die Zirkonerde weicht in der Form der Krystalle, die man erhält, wenn man eine Boraxperle mit Zirkonerde sättigt, kleine Krystalle sich bilden lässt und diese durch starkes Erhitzen und nachheriges Anwärmen vergrössert, von denen der Zinnoxyd und der Titansäure ab.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 206.)

Nachträge zur Abhandlung. Von M. Lazorenko (diese Zeitschr. N. F. 7, 126). — 1. Das *Nitrobenzoyl-Anilid* $C_6H_5NH[C_7H_4(NO_2)O]$ löst sich leicht in heissem Weingeist; bei gewöhnlicher Temperatur bedarf aber 1 Theil desselben 33,5 Thl. Weingeist von 90 Proc. zur Lösung. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich zuweilen als ein braunes Oel ab, das, wenn es nicht geschüttelt wird, lange nicht erstarrt. In kalter Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) oder HCl löst es sich in der Kälte schwer, viel leichter in der Hitze und krystallisirt daraus zum grössten Theil unverändert aus. In Salpetersäure ist es selbst in der Kälte leicht löslich, wird aber dadurch unter Entwicklung von viel rothen Dämpfen zersetzt.

2. *Benzoyl-Nitranilid* $C_6H_4(NO_2)NH(C_7H_5O)$ entsteht durch Auflösen von Nitranilin in Bittermandelöl. Hierbei tritt eine Temperaturerniedrigung ein: 13,5 Gr. Nitranilin und 15 Gr. Bittermandelöl bewirkten eine Abkühlung von 18° auf 14°. 1 Thl. des Körpers bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 37,5 Thl. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung. Aus der gesättigten Lösung scheidet er sich beim Erkalten oft als ein braunes Oel ab, das dann zu Krystallnadeln erstarrt. In Säuren (H_2SO_4,HCl,HNO_3) jeglicher Stärke löst er sich leicht indem er in seine Compenenten: Bittermandelöl und Nitranilin zerfällt. Die Lösung in HNO_3 erfolgt ohne Auftreten rother Dämpfe. In Essigsäure löst sich der Körper unzersetzt und kann daraus am besten krystallirt erhalten werden. Durch anhaltendes Kochen mit Weingeist spaltet sich ein kleiner Theil des Körpers, unter Bildung von Bittermandelöl.

3. *Nitrobenzoyl-Nitranilid* $C_6H_4(NO_2)NH[C_7H_4(NO_2)O]$ bildet sich durch Zusammenschmelzen von Nitranilin und Nitrobittermandelöl. Leichter ist es aber rein zu erhalten, durch Zusammengiessen der Lösungen beider Componenten in concentrirter Essigsäure. Das Gemisch erstarrt zu kleinen Nadeln, die mit kalter concentrirtet Essigsäure gewaschen wurden. 1 Thl. des Körpers bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 1800 Thl. Spiritus von 90 Proc. zur Lösung; etwas leichter ist er in siedendem Alkohol löslich. In kalter concentrirter Essigsäure ist er wenig löslich, sehr leicht aber in heisser. Mineralsäuren lösen ihn leicht unter völliger Zerlegung in seine Bestandtheile. Durch Reduction wird ein braunes Harz erhalten.

(Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 3, 213.)

Ueber die Unbrauchbarkeit des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks zur Chlorometrie. Von Ernst Bilz. — Der Verf. zeigt, dass bei der Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorwasser und im Chlorkalk nicht, wie es häufig geschieht und wie es sogar von der preussischen Pharmakopöe vorgeschrieben ist, das Eisenoxydul-Ammoniaksalz anstatt des Eisenvitriols angewandt werden kann, weil man sehr unrichtige Resultate erhält, daher rührend, dass ein Theil des freien Chlors zur Zersetzung des Ammoniaks verbraucht wird. Diese Einwirkung auf das Ammoniak erkennt man schon daran, dass beim Zusatz des Salzes zu dem Chlorwasser eine nicht unbedeutende Gasbildung stattfindet. Der dadurch bewirkte Fehler, welcher in den günstigsten Fällen einen Verlust von 1/9 des vorhandenen Chlors bewirkt, ist kein constanter, sondern schwankt sehr bedeutend, je nachdem man viel oder wenig Wasser zur Lösung des Doppelsalzes nimmt. (Arch. Pharm. [2] 146, 97.)

Specifisches Gewicht und Ausdehnung des äthylsulfonsauren Aethyls. Von L. Carius. — Verf. bestimmte das specif. Volum des äthylsulfonsauren Aethyls, um es mit dem des schwefligsauren Aethyls zu vergleichen. Die angewendete Methode war die nur wenig modificirte von H. Kopp. Wir begnügen uns damit seine Resultate mitzutheilen, er stellt sie in folgender Weise zusammen:

Schwefligsaures Aethyl $SC_4H_{10}O_3$ = 138

	Sdp.	spec. Gew. bei 0°	spec. Vol.	bei
		beob.		
Pierre	160,3° (bei 0,764 M.)	1,1063	148,8	160°
Carius	161,3° (bei 0,760 M.)	1,1063	149,87	161,3
		ber.		
		1,1073	149,74	161,3

Aethylsulfonsaures Aethyl $SC_4H_{10}O_3$ = 138

Sdp.			
	beob.		
213,4° (bei 0,760 M.)	1,1712	146,15	213,4
	ber.		
	1,1720	146,06	213,4

Das spec. Vol. dieser beiden procentisch gleich zusammengesetzten Körper ist also wesentlich verschieden. Und da die spec. Vol. von C, H . . O von Kopp festgestellt sind, so folgt, dass in dem äthylsulfonsauren Aethyl das Schwefelatom mit kleinerem spec. Vol. enthalten ist, als im schwefligsauren Aethyl. Giebt man dem äthylsulfonsauren Aethyl die Formel $C_4H_{10}SO_2O$ (O ist Sauerstoff ausserhalb d. Radicals) und zieht das specif. Vol. von $C_4H_{10}O_2O$ von dem beobachteten der ganzen Verbindung ab, so bekommt man 146,1—131,2 = 14,9 als spec. Vol. des Schwefelatoms. Der Schwefel kommt also in seinen Verbindungen mit 3 verschiedenen specif. Vol. vor und zwar mit 28,7 im Schwefelkohlenstoff (Kopp), 22,6 im schwefligsauren Aethyl (Kopp) und 14,9 im äthylsulfonsauren Aethyl (12 im Schwefelsäure-Anhydrid von Buff). Jedenfalls hat der Schwefel in beiden Aethern eine verschiedene Rolle zu spielen, Verf. nimmt an, dass er mit verschiedener Valenz auftrete und giebt schliesslich folgende Structurformeln:

schwefligsaures und äthylsulfonsaures Aethyl:

$$S\begin{cases} = O \\ - OC_2H_5 \\ - OC_2H_5 \end{cases} \qquad S\begin{cases} = O \\ = O \\ - C_2H_5 \\ - OC_2H_5 \end{cases}$$

(J. pr. Chem. N. F. 2, 279.)

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Tübingen.

1. *Ueber die Synthese der Piperonylsäure und eine neue Bildungsweise des Protocatechu-Aldehyds.* Von Rud. Fittig und Ira Remsen. — Die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Mielck ausgeführte erste Untersuchung über die Constitution der Piperinsäure (Ann. Ch. Pharm. 152, 25 und diese Zeitschr. N. F. 5, 326) liess es wahrscheinlich erscheinen, dass in dieser Säure und in den daraus erhaltenen Oxydationsproducten *Piperonal-* und *Piperonylsäure* die beiden ausserhalb der Gruppen CO.OH resp. CHO befindlichen Saurestoffatome in ähnlicher Weise, wie im Chinon gebunden seien. Wir sprachen deshalb die Vermuthung aus, dass dem Piperonal eine der beiden Formeln

$$C_6H_3\begin{cases}O_2\\CH_2.CHO\end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_3\begin{cases}O_2\\CH_3\\CHO\end{cases}$$

zukomme. Die später von uns mitgetheilten weiteren Versuche (diese Zeitschr. N. F. 6, 97 und 427) machen diese Annahmen in hohem Grade unwahrscheinlich. Von den vielen andern Formeln, durch welche man sich ein Bild von der Lagerung der Atome in diesen Verbindungen machen kann, stimmen nur wenige mit Ergebnissen unserer Versuche überein, und nur die Formeln:

$$C_6H_3\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ -O\diagup \\ \diagdown CHO\end{matrix}CH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ -O\diagup \\ \diagdown CO.OH\end{matrix}CH_2$$

Piperonal — Piperonylsäure

geben, wie wir in einer demnächst erscheinenden ausführlichen Abhandlung darlegen, in ungezwungener Weise von allen beobachteten Thatsachen Rechenschaft. Danach ist die Piperonylsäure Methylen-Protocatechusäure und das Piperonal Methylen-Protocatechu-Aldehyd. Es schien uns von Wichtigkeit zu sein, diese Annahme durch synthetische Versuche zu prüfen. Wir haben zu dem Zweck ein Gemenge von 1 Mol. reiner Protocatechusäure, 3 Mol. Kalihydrat und $1^1/_2$ Mol. Methylenjodid in eine Röhre eingeschmolzen, dann durch abwechselndes Schütteln und gelindes Erwärmen die Verbindung der Protocatechusäure mit dem Kalihydrat bewirkt und darauf mehrere Stunden erst im Wasserbade, dann im Luftbade auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der fast schwarze Röhreninhalt mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung zur Zersetzung des etwa gebildeten Methy enäthers der Methylen-Protocatechusäure einige Zeit mit Kalihydrat gekocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich ein brauner amorpher Niederschlag ab, der keine Methylenprotocatechusäure in nachweisbarer Menge enthielt, die davon abfiltrirte Lösung aber gab nach dem Verdampfen des Alkohols braun

gefärbte Krystalle, welche sich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und schliessliche Sublimation leicht reinigen liessen.

Die so gewonnene Methylen-Protocatechusäure besass alle Eigenschaften der Piperonylsäure; wir haben sie sehr sorgfältig damit verglichen, aber nicht die geringste Verschiedenheit wahrnehmen können. Sie schmolz genau bei derselben Temperatur (227°) wie diese. Als wir die granz reine zweimal sublimirte Säure in heissem Wasser auflösten und die Lösung langsam erkalten liessen, schied sie sich in sehr eigenthümlichen Krystallgebilden aus, die wie verwirrte kleine Fäden von weissem Nähgarn aussahen. Wir hatten dieses früher noch nicht bei der Piperonylsäure beobachtet. Als wir jetzt aber Piperonylsäure, die noch von unsern ersten Versuchen herrührte und und damals durch Sublimation gereinigt war, in gleicher Weise behandelten, erhielten wir durchaus dieselben merkwürdigen Krystallgebilde.

Nach diesen Versuchen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Piperonylsäure Methylen-Protocatechusäure ist und dadurch ist auch die Constitution der Piperinsäure im Wesentlichen klar, denn sie enthält unzweifelhaft ebenfalls die Gruppe $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!>CH_2$. Wir werden später darauf zurückkommen.

Ein erhöhtes Interesse gewinnt jetzt die an und für sich schon in so hohem Grade merkwürdige Zersetzung, welche die Piperonylsäure beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure erleidet. Wie wir früher mitgetheilt haben, spaltet sie sich bei 170° in Kohlenstoff und Protocatechusäure, bei 200° in Kohlenstoff, Kohlensäure und Brenzcatechin. Die letztere Zersetzung ist eine secundäre und nur Folge der hohen Temperatur, die erstere aber besteht, wie man aus der jetzt festgestellten Formel der Säure sieht, einzig darin, dass das Kohlenstoffatom der Methylengruppe $\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}C\begin{matrix}-H\\-H\end{matrix}$ durch die Anziehung, welche die beiden Sauerstoffatome auf die beiden Wasserstoffatome ausüben, gleichsam aus dem Molecül hinausgeworfen wird. So viel wir wissen, ist eine solche Reaction ohne alle Analogie, wenn man nicht die von Berthelot beobachtete Zersetzung des Acetylendichlorids $C_2H_2Cl_2$ in Salzsäure und Kohlenstoff hierher rechnen will.

Es schien uns wünschenswerth, die Reaction noch an einem anderen Beispiel zu studiren. Das Piperonal musste sich in ähnlicher Weise wie die Piperonylsäure verhalten und das ist in der That der Fall. Erhitzt man Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure (10—12 Vol. Wasser auf 1 Vol. conc. Säure) in einer zugeschmolzenen Röhre, so findet bei ungefähr 200° Zersetzung statt. Es scheidet sich reiner Kohlenstoff ab und die davon abfiltrirte, ganz farblose und wasserhelle Lösung liefert beim Eindampfen das früher beschriebene Aldehyd der Protocatechusäure. Von der gleichzeitigen Bildung anderer Körper ausser

diesen beiden haben wir weder in der abgeschiedenen Kohle, noch in der wässrigen Lösung Spuren entdecken können. Man mag sich noch so sehr sträuben, in einer chemischen Gleichung für die Zersetzung complicirter Verbindungen den freien Kohlenstoff mit auftreten zu sehen, hier ist man dazu gezwungen, denn hier findet die Reaction in Wirklichkeit nach der Gleichung

$$C_6H_3 \begin{cases} -O \\ -O \\ -CHO \end{cases} C < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = C_6H_3 \begin{cases} -OH \\ -OH \\ -CHO \end{cases} + C$$

Piperonal — Protocatechu-Aldehyd

statt.

2. *Ueber die Aethylen-Protocatechusäure.* Von Rud. Fittig und Thomas Macalpine. — Bevor wir die in der vorstehenden Notiz beschriebenen Versuche mit dem Methylenjodid ausführten, welches trotz der Angaben von Lieben und Butlerow, immerhin in grösserer Menge nicht sehr leicht darstellbar ist, hielten wir es für angemessen, die Reactionsbedingungen durch einen analogen Versuch mit Aethylenbromid zu studiren. Es schien uns das um so nöthiger zu sein, da wir nach den Angaben von Malin (Ann. Ch. Pharm. 152, 111) auf ungewöhnliche Schwierigkeiten gefasst waren und nur wenig Hoffnung auf das Gelingen unserer Versuche haben konnten. Um so mehr waren wir aber überrascht, dass gleich bei dem ersten Versuche die Reaction vollständig und fast glatt in der von uns gewünschten Weise verlief. 3,5 Grm. Protocatechusäure wurden in einer Röhre mit 10 Grm. Aethylenbromid übergossen, $4\frac{1}{2}$ Grm. festes Kalihydrat zugesetzt, die Röhre zugeschmolzen und unter zeitweiligem Eintauchen in warmes Wasser so lange geschüttelt, bis die freie Protocatechsäure und das Kalihydrat zu einer dickflüssigen braunen Masse sich vereinigt hatten. Diese Operation ist, wie uns spätere mit grösseren Quantitäten ausgeführte Versuche zeigten, zum Gelingen des Versuchs durchaus erforderlich. Die Röhre wurde dann 5—6 Stunden im Wasserbade erhitzt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Schliesslich befanden sich unten in der Röhre Krystalle von Bromkalium und darüber eine dicke braune Flüssigkeit. Nach dem Erkalten war der ganze Inhalt der Röhre erstarrt und beim Anblasen öffnete sie sich mit leichtem Druck. Die Masse wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Kalihydrat gelinde erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb die Aethylen-Protocatechusäure als eine dunkel gefärbte Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und durch Sublimation liess sie sich leicht reinigen.

Die Analyse gab Zahlen, welche genau für die Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} -O \\ -O \\ -CO.OH \end{cases} > C_2H_4$$

passten.

In reinem Zustande krystallisirt die neue Säure aus Wasser in farblosen, undeutlichen Krystallen, aus Alkohol in Drusen von kurzen glänzenden Prismen. Sie gleicht sehr der Piperonylsäure, ist, wie diese, in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in siedendem Wasser beträchtlich leichter als diese. In Alkohol ist sie sonst in jedem Verhältniss löslich. Sie schmilzt bei 133° und sublimirt bei höherer Temperatur ganz ohne Zersetzung in glänzenden Prismen.

Mit *Calcium* liefert sie ein ziemlich schwerlösliches, in guten Krystallen darstellbares Salz. Das *Bariumsalz* krystallisirt ebenfalls in grossen, prachtvoll ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen, die wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Lösungen dieser Salze geben mit Eisenchlorid, ähnlich wie die piperonylsauren Salze, einen gelben Niederschlag.

Wir sind damit beschäftigt, das Verhalten dieser Säure genauer zu studiren.

3. *Ueber das Aldehyd der Naphtalingruppe.* Von J. Battershall. — Die neueren Arbeiten über das Naphtalin haben gezeigt, dass dieser Kohlenwasserstoff ähnlich wie das Sumpfgas und das Benzol die Grundsubstanz für eine dritte grosse Gruppe von organischen Körpern ist. Man kennt bereits mehrere mit dem Naphtalin homologe Kohlenwasserstoffe, die Phenole und eine Reihe von Säuren, die in diese Gruppe gehören und alle diese Verbindungen zeigen in ihrem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den analogen Derivaten des Benzols. Es schien von Interesse zu sein, zu wissen, ob auch die anderen Classen von Verbindungen, namentlich die Aldehyde und die dem Benzylalkohol entsprechenden eigentlichen Alkohole in dieser Gruppe darstellbar sind und wie sich diese Verbindungen zu den gut bekannten Körpern der beiden andern Gruppen verhalten.

Auf Veranlassung von Prof. Fittig habe ich zunächst das Aldehyd der Naphtoësäure $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$ durch Destillation eines innigen Gemenges von naphtoësaurem und ameisensaurem Calcium dargestellt. Die Reaction verläuft wenig glatt. Erst bei sehr hoher Temperatur wird das Gemenge breiartig und es destillirt eine braune, in der Vorlage theilweise erstarrende Flüssigkeit über. Zur Abscheidung des Aldehyds und namentlich zur Trennung desselben von dem in grosser Menge in dem Destillat enthaltenen Naphtalin wurde das Product entweder direct für sich oder unter Zusatz von etwas Aether anhaltend mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Es bildete sich eine feste Verbindung die abfiltrirt, und abgepresst und dann so lange mit Aether gewaschen wurde, bis der Aether farblos blieb und Nichts mehr löste. Aus dem zurückbleibenden weissen krystallinischen Salz liess sich das reine Aldehyd leicht durch Destillation mit verdünnter Sodalösung gewinnen. Es ging dabei mit den Wasserdämpfen in farblosen Oeltropfen über.

Das reine Aldehyd bildet ein farbloses, etwas dickflüssiges Liqui-

dum von eigenthümlichem schwachem Geruch. Beim Aufbewahren an der Luft oder unter Wasser färbt es sich allmälig bräunlich. Es ist schwerer als Wasser, siedet bei ungefähr 280°, lässt sich aber, wie es scheint, nicht destilliren, ohne dass ein kleiner Theil in ein viel höher siedendes Condensationsproduct übergeht. Mit den Wasserdämpfen kann es leicht und ohne Zersetzung destillirt werden.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, dasselbe durch Anlagerung von Wasserstoff in den Alkohol $C_{10}H_7.CH_2.OH$ zu verwandeln. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung in verdünntem Alkohol hatten sich nur braune, unkrystallinische und schwer zu reinigende Producte gebildet.

Die Isonaphtoësäure aus dem β-naphtalinsulfosauren Kalium, liefert bei gleicher Behandlung ein hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften sehr ähnliches Aldehyd.

Ich bin mit dem genauen Studium dieser Verbindungen beschäftigt und werde später ausführlichere Mittheilungen darüber machen.

4. *Notiz über das Benzolhexachlorid.* Von Zachar. Heys. — Diese von Mitscherlich entdeckte Verbindung lässt sich am leichtesten nach der Methode von Lesimple durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzol darstellen. Dabei bilden sich kaum Nebenproducte, aber ein grosser Theil des Chlors entweicht, ohne einzuwirken, und selbst nach tagelangem Durchleiten von Chlor durch eine verhältnissmässig kleine Menge von Benzol bleibt immer noch ein Theil des letzteren unangegriffen. Die Reindarstellung des Hexachlorids bietet nicht die geringste Schwierigkeit, Man braucht nur das Benzol abzudestilliren, die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle abzupressen und einmal aus Alkohol oder besser aus Benzol umzukrystallisiren. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen, weniger gut ausgebildeten Krystallen, aus Benzol dagegen in grossen, farblosen, prachtvoll glänzenden und vollständig durchsichtigen monoklinen Krystallen. Es schmilzt genau bei 157°, also um mehr als 20° höher, als nach den Angaben von Mitscherlich (132°) und Laurent (135—140°). Keiner dieser Chemiker scheint das Hexachlorid in reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben. Dass die obige Verbindung wirklich das reine Hexachlorid ist, folgt sowohl aus der Aanalyse wie auch daraus, dass sie beim Kochen mit alkoholischem Kali in reines Trichlorbenzol überging, welches ganz constant bei 207° siedete, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig war, aber beim Abkühlen unter 0° krystallinisch erstarrte. Nach den Angaben von Vohl (diese Zeitschr. N. F. 3, 122) soll das Benzolhexachlorid durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in eine in Nadeln oder grossen Tafeln krystallisirende Verbindung übergehen. Diese Angabe ist nicht richtig. Weder durch Kochen mit rauchender Salpetersäure noch durch mehrstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird das Hexachlorid im geringsten angegriffen. Es schwimmt während der ganzen Dauer des Versuchs unverändert auf der Oberfläche der Säuren. Dieses

indifferente Verhalten ist nicht ohne Interesse, weil es zeigt, dass die charakteristische Eigenschaft der aromatischen Verbindungen, leicht Nitrosubstitutionsproducte zu bilden, nicht durch die ringförmige Gruppirung der Kohlenstoffatome, sondern durch die doppelte Bindung derselben bedingt ist. Sobald diese doppelte Bindung aufgehoben ist, vermag das Benzol nicht mehr seinen Wasserstoff gegen Untersalpetersäure auszutauschen. Möglich ist es jedoch auch, dass die benachbarten Chloratome die Indifferenz der Wasserstoffatome bewirken.

Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium auf 150° zersetzt sich das Benzolhexachlorid wie es scheint ganz glatt. Es scheidet sich eine grosse Menge von Chlorkalium ab und die davon abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten — neben wenig einer flüssigen Verbindung, die wahrscheinlich Trichlorbenzol ist — hübsche farlose, in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger lösliche Krystalle, die beim Erhitzen auf 250° weder schmelzen, noch sich verändern. Das Studium dieser Verbindung wird voraussichtlich zu entscheidenderen Resultaten führen, als die vor mehreren Jahren von Rosenstiehl ausgeführten Versuche.

5. *Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Sulfoxybenzoesäure.* Von Ira Remsen. — Vor einiger Zeit begann ich eine Untersuchung, die zum Zweck hatte, die Anomalien zu erklären, die in der Bildung der Protocatechusäure aus Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure und der Bildung des Brenzcatechins aus Protocatechusäure, sich zeigen. Da die höchst einfache Natur dieser Anomalien seitdem in verschiedenen Notizen (Fittig, diese Zeitschr. N. F. 7, 181, Barth, Berliner Berichte, IV. Jahrg. S. 633, Ascher, ebend. IV. Jahrg. S. 650) besprochen worden ist, so brauche ich kein Wort darüber zu verlieren.

Es schien vor Allem möglich (wenn nicht wahrscheinlich) zu sein, dass eine der zwei angegebenen Bildungsweisen der Protocatechusäure bei wiederholter Prüfung sich als unrichtig erweisen könnte. An der Bildung aus Paraoxybenzoesäure war kein Grund zu zweifeln, da diese Säure aus Anissäure dargestellt wurde und an die Entstehung zweier isomeren Säuren unter diesen Umständen kaum zu denken ist. Ausserdem besitzt die Paraoxybenzoesäure bessere Eigenschaften als die Oxybenzoesäure und fremde Beimengungen lassen sich daher viel leichter in ihr als in der Oxybenzoesäure wahrnehmen. Bei der Reaction mit Oxybenzoesäure aber war der Fall anders. Schon die Darstellungsweise der Säure aus Sulfobenzoesäure liess es, nach den vielen neuen Erfahrungen, die die Bildung zweier isomeren Producte durch directe Substitution bewiesen haben, möglich erscheinen, dass das was man bisher für Oxybenzoesäure gehalten hat, kein chemisches Individuum sei. Ich unterwarf desshalb die Sulfobenzoesäure und die Oxybenzoesäure einer neuen Untersuchung und fand gleich am Anfang, wie ich früher angegeben habe (diese Zeitschr. N. F. 7, 81), dass beide, wie sie gewöhnlich dargestellt werden, Gemische sind.

Ich glaubte hierdurch das Geheimniss der Anomalien gefunden zu haben. Ich stellte eine grössere Menge von vollkommen reinem saurem sulfobenzoesaurem Baryum dar und benutzte zur Darstellung des Kaliumsalzes nur gut ausgebildete Krystalle. Dieses wurde nun mit Kalihydrat geschmolzen und auf diese Weise eine Oxybenzoesäure von unzweifelhafter Reinheit dargestellt. Mit dieser Säure wurde der Versuch von Barth wiederholt.

Inzwischen hat es aber auch Barth für gut gehalten, seine eigene frühere Untersuchung theilweise zu wiederholen und da unsere Resultate in dem wesentlichsten Puncte übereinstimmen, so wäre diese Notiz von mir überflüssig, wenn sich nicht eine kleine Abweichung bei mir gezeigt hätte. Ich habe nämlich auch Protocatechusäure als Product der Einwirkung von Kalihydrat auf Sulfoxybenzoesäure erhalten, und somit bleibt die ursprüngliche Frage vollständig ohne Erledigung, aber zu gleicher Zeit bildet sich *eine andere Säure* und zwar in etwas grösserer Menge als die Protocatechusäure.

Diese neue Säure ist etwas schwerer löslich in Wasser, als die Protocatechusäure und sie lässt sich sehr leicht durch Krystallisation davon trennen. Sie bildet grosse, compacte, scheinbar quadratische Krystalle, zuweilen auch quadratische Tafeln. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, das erst bei etwa 140° entweicht. Die Säure schmilzt bei 189° und *giebt keine Reaction mit Eisencylorid.* Wenn in der Zwischenzeit keine Untersuchung über diese Säure erscheint, so werde ich mir erlauben, über sie zu berichten, sobald ich sie in grösserer Menge dargestellt habe.

Was nun die Frage über die Constitution der Protocatechusäure betrifft, so sind die Thatsachen jezt gerade wie vorher, und wir sind gezwungen anzunehmen, entweder dass eine moleculare Umlagerung hier stattfindet, oder dass die angenommene 1,3 Stellung der substituirenden Gruppen entweder in der Oxybenzoesäure oder dem Brenzcatechin nicht richtig ist. Ich bin zur letzteren Ansicht geneigt, aber da Barth Untersuchungen über diesen Gegenstand unternommen hat, fühle ich mich nicht berechtigt die Ansicht experimentell zu prüfen.

Es handelt sich übrigens hier um eine grössere Frage als blos um die Constitution der Protocatechusäure, nämlich, um das Stattfinden der molecularen Umlagerung in aromatischen Verbindungen überhaupt. Für die Beurtheilung der Constitutionsformeln ist es von der grössten Wichtigkeit zu wissen, bei welchen Reactionen wir berechtigt sind, anzunehmen, dass die relative Stellung der substituirenden Gruppen erhalten bleibt. Wenn die oft besprochene Umsetzung von Brenzcatechin in Hydrochinon (um nur an ein Beispiel zu erinnern) sich durch weitere, vorsichtige Untersuchungen bestätigen sollte, so würde sich daraus die Werthlosigkeit vieler Formeln ergeben. Die Bildung von Hydrochinon *und* Brenzcatechin aus Oxysalicylsäure durch einfaches Erhitzen, lässt es eigentlich wunderbar erscheinen, dass aus anderen Körpern durch Erhitzen und durch Schmelzen mit

Kalihydrat nur ein einzelnes und immer dasselbe Product erhalten wird.

Eine Wiederholung derselben Versuche, die als Resultat ergeben haben, dass ein aromatischer Körper direct in einen isomeren übergeht, scheint mir geboten zu sein. Man würde dann wenigstens schliesslich wissen, welche Reactionen für die Beurtheilung der Formeln zu benutzen sind.

6. *Ueber isomere Sulfosalicylsäuren.* Von Demselben. — Mit einer Untersuchung über die Dioxybenzoesäuren beschäftigt, suchte ich zunächst nach einem neuen Ausgangspuncte für ihre Darstellung. Ich nahm desshalb das Studium der Sulfosalicylsäure auf und fand bald, dass das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure ein Gemisch von zwei isomeren Sulfosäuren ist.

Die Sulfosalicylsäure wurde zuerst von Mendius durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Salicylsäure dargestellt. Er hat sie zu gleicher Zeit genauer untersucht. Zu ihrer Darstellung ist es einfacher reine Salicylsäure in englischer Schwefelsäure aufzulösen. Man braucht nur sehr kurze Zeit gelinde zu erwärmen um die Säure vollkommen in Auflösung zu bringen. Dabei färbt sich die Schwefelsäure ziemlich stark. Die Masse wird mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung vom Gyps abfiltrirt und mit Calciumcarbonat gefällt. Die so erhaltene Lösung der Kaliumsalze ist ziemlich stark braun gefärbt. Wird sie mit Thierkohle behandelt und auf die nöthige Concentration gebracht, so scheidet sich zuerst ein in schönen, langen, dünnen Säulen krystallisirendes Salz aus, das noch schwach gelb gefärbt ist. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz in vollkommen reinem Zustande. Die Analyse gab folgende Zahlen: H_2O — 10,83 Proc.; K — 26,59 Proc. Hiernach ist die Formel des Salzes $C_7H_4O_6SK_2 + 2H_2O$; berechnet: H_2O — 10,91 Proc; K — 26,53 Proc. Das Krystallwasser geht erst bei 190⁰ vollständig weg; über 200⁰ erhitzt fängt das Salz an sich zu zersetzen. Dies ist wahrscheinlich dasselbe Salz, welches von Mendius beschrieben ist und welches auch zwei Molecüle Krystallwasser enthält.

Die Mutterlauge von diesen Säuren liefert beim Eindampfen noch einige Male dieselben Krystalle ganz frei von Beimengungen. In den letzten Krystallisationen aber zeigte sich ein Salz von ganz anderem Aussehen, zusammen mit den säulenförmigen Krystallen. Dieses bildet grosse, compacte gut ausgebildete, augenscheinlich quadratische Krystalle. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, und beim Umkrystallisiren erscheint es wieder, entweder in der ursprünglichen Form, oder als grosse quadratische Tafeln. Die Analyse ergab: H_2O — 8,37 Proc.; K — 26,60 Proc. Die Formel ist also: $C_7H_4O_6SK_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (berechnet H_2O — 8,41 Proc.; K — 26,53 Proc. Das Krystallwasser geht bei 180⁰ weg und bei 190⁰ fängt Zersetzung des Salzes an.

Diese beiden Salze behalten ihre charakteristischen Formen bei

wiederholtem Umkrystallisiren und sind unzweifelhaft als Salze verschiedener Säuren anzusehen.

Ein vorläufiger Versuch über die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf sie hat gezeigt, dass die Einführung der OH-Gruppe in diese Säure nicht so leicht bewirkt werden kann als in Verbindungen, die weniger substituirende Gruppen enthalten. Es erfordert langes Erhitzen und eine höhere Temperatur als für die Reaction gewöhnlich angewandt wird. Durch vorsichtiges Arbeiten aber gelingt es, Producte in hinreichender Menge für eine Untersuchung zu erhalten. Ich werde so bald wie möglich die beiden Säuren in grösserer Menge darstellen. Eine davon wird aller Wahrscheinlichkeit nach die bekannte Oxysalicylsäure sein.

7. *Ueber die Oxydation der Toluolsulfosäuren.* Von Demselben. — In der Correspondenz aus Göttingen in den Berliner Berichten (IV. Jahrgang, S. 680, auch diese Zeitschr. N. F. 7, 233) befindet sich eine Notiz darüber, dass Hübner und Terry beabsichtigen Toluolsulfosäuren zu oxydiren. Da ich mir die Oxydation wenigstens der Paratoluolsulfosäure vorbehalten habe (diese Zeitschr. N. F. 7, 199) und schon einige Zeit damit beschäftigt bin, so erlaube ich mir meine Resultate hier kurz anzugeben, obwohl ich nicht die Absicht hatte, etwas darüber zu publiciren bis die Untersuchung zum Abschluss gebracht werden konnte.

Da die rohe Toluolsulfosäure aus Ortho- und Para-Säure besteht, so unterwarf ich gleich das Gemisch der beiden Kaliumsalze der Einwirkung von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in bestimmten Verhältnissen, in der Hoffnung dass die Ortho-Säure vollständig verbrennen würde (Fittig, diese Zeitschrift N. F. 7, 179). Die Oxydation, einmal eingeleitet durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, geht rasch von selbst vor sich. Die Flüssigkeit wird sehr heiss und schäumt etwas; eine Gasentwicklung findet statt bis die Operation zu Ende ist. In etwa einer Stunde hört die Entwicklung auf und die Oxydation ist vollendet. Nun wird mit Wasser verdünnt, das Chromoxyd und die überschüssige Schwefelsäure mit Schlemmkreide gefällt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird die überschüssige Chromsäure mit Barytwasser gefällt und die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne eingedampft. So erhält man eine weisse Salzmasse, bestehend aus Kalihydrat und den Kalisalzen der neuen Solfosäuren. Um die Säuren zu isoliren, wird die Masse mit Schwefelsäure angesäuert und mit Alkohol ausgezogen.

Auf diese Weise habe ich eine Säure erhalten, die in jeder Beziehung mit der früher von mir beschriebenen Parasulfobenzoesäure übereinstimmt. Das saure Baryumsalz wurde dargestellt und so die Säure von anderen leicht löslichen Beimengungen getrennt. Die einzige Substanz, die ich sonst in der Lösung habe finden können, ist ein viel leichter lösliches Baryumsalz, das nicht sehr gut krystallisirt. Ich halte dieses für das saure Baryumsalz der Orthosulfobenzoesäure, doch habe ich es noch nicht analysirt.

Werden die Kaliumsalze mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man reine Paraoxybenzoesäure und daneben Salicylsäure, was darauf deutet, dass die Methylgruppe in beiden Toluolsulfosäuren oxydirt wird und dass die Ortho-Säure nicht verbrannt wird. Meine Versuche hierüber sind noch nicht entscheidend, da die Salicylsäure von unoxydirter Toluolsulfosäure herrühren kann. Ich kann aber hinzufügen, dass ich einen Versuch in der Weise ausgeführt habe, dass ich einen grossen Ueberschus von chromsaurem Kalium genommen und damit zwei Tage gekocht habe. Die Kaliumsalze, so erhalten, gaben mit Kalihydrat geschmolzen auch Paraoxybenzoesäure und Salicylsäure. Ich werde diesen Punct, der einiges Interesse bietet, in der nächsten Zeit entscheiden.

Von der Parasulfobenzoesäure habe ich folgende Salze untersucht:

Das *saure Natriumsalz* durch Neutralisiren und Fällen der Lösung des sauren Baryumsalzes mit kohlensaurem Natrium und Zusatz von Salzsäure zu der Lösung, dargestellt, krystallisirt in prachtvoll glänzenden, sternförmig gruppirten, langen Säulen, die ziemlich leicht löslich in Wasser sind.

Das *neutrale Baryumsalz* ist viel leichter löslich als das saure Salz und krystallisirt in kleinen verästelten Nadeln, die wieder zu Warzen vereinigt sind.

Das *neutrale Calciumsalz* ist ein amorphes Pulver, das etwas leichter löslich in kaltem als in heissem Wasser ist und desshalb durch Kochen seiner concentrirten kalten Lösung abgeschieden wird.

Die freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung in schönen farblosen Nadeln. Sie ist nicht zerfliesslich und schmilzt über 200°.

Ich möchte zum Schluss bemerken, dass ich beabsichtige Xylolsulfosäure und Mesitylensulfosäure auf dieselbe Weise zu behandeln um wo möglich so eine *oxyzweibasische* und eine *oxydreibasische* Säure zu erhalten.

8. *Ueber die Einwirkung von Natrium auf Bromtoluol.* Von Rudolph Fittig. — Bei der Einwirkung von Natrium auf das nur durch Destillation gereinigte flüssige Bromtoluol erhielt ich früher einen flüssigen Kohlenwasserstoff, den ich *Ditolyl* nannte und daneben einen festen gut krystallisirenden, welchen ich nach der Form seiner aus Alkohol erhaltenen Krystalle, die vollständig mit der Angabe von Laurent über die Form des Stilbens übereinstimmte, nach dem Schmelzpunct der ebenfalls genau derselbe, wie der des Stilbens ist und auf Grund einer Analyse für Stilben hielt. Zincke (Berliner Ber. 1871, 396) und Louguinine, welche vor kurzem diese Reaction mit reinem Parabromtoluol wiederholten, sind im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt, wie ich, sie erhielten gleichfalls zwei Kohlenwasserstoffe, einen flüssigen und einen festen. Der letztere ist aber nach den Untersuchungen von Zincke kein Stilben, sondern ein mit dem flüssigen isomerisches Ditolyl. Von meiner früheren Arbeit her, war ich noch im Besitz einer ziemlich grossen Menge

dieses festen Kohlenwasserstoffs. Ich habe damit einige Versuche ausgeführt, welche die Angaben von Zincke in jeder Hinsicht bestätigen und beweisen, dass ich mich hinsichtlich der Natur dieses Kohlenwasserstoffs geirrt habe. Eine neue Analyse desselben ergab Zahlen,[1]) welche viel besser für die Formel des Ditolyls als des Stilbens passen. In ätherischer Lösung mit Brom behandelt, schied er kein schwer lösliches Stilbenbromid ab, sondern wurde anfänglich davon gar nicht angegriffen, denn die rothe Farbe, welche ein Tropfen Brom bewirkt hatte, verschwand beim Schütteln nicht. Als die mit überschüssigem Brom versetzte Lösung etwa eine Woche gestanden hatte und darauf der Aether durch freiwillige Verdunstung entfernt wurde, blieb ein in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel zurück, welches beim Abkühlen nur theilweise erstarrte. Ich habe diese Verbindung nicht näher studirt, weil Zincke mit der Untersuchung der Ditolyle beschäftigt ist. Mir kam es nur darauf an, zu prüfen, ob der von mir früher erhaltene Kohlenwasserstoff identisch mit dem von Zincke und kein Stilben sei und das haben, wie ich glaube, diese Versuche bewiesen.

Berichtigung. In der Notiz, diese Zeitschr. N. F. 7, 179, ist in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunct der Orthotoluylsäure unrichtig zu 120° anstatt 102° angegeben.
Tübingen, Juli 1871.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Göttingen.

Mitgetheilt von H. Hübner.

1. *Untersuchungen über die Abkömmlinge des β-Parabromsulfotoluols.*[2]) Von Friedrich C. G. Müller. — *Amid der Orthotoluolsulfosäure.* Im Anschluss an bereits veröffentlichte Untersuchungen über eine aus β-Parabromsulfotoluol mittels Natriumamalgam erhaltene Toluolsulfosäure (diese Zeitschr. N. F. 7, 14) ist noch nachzutragen, dass jetzt das Amid derselben genau untersucht und analysirt ist. Es ergab sich mit den an erwähnter Stelle gemachten Angaben

---

1) 0,1626 Grm. gaben 0,5487 Grm. CO_2 = 0,14963 Grm. C = 92,02 Proc. und 0,111 Grm. H_2O = 0,01233 Grm. H = 7,58 Proc. Die Formel $C_{14}H_{14}$ verlangt C = 92,31 Proc. und H = 7,69 Proc.; die Formel $C_{14}H_{12}$: C = 93,33, H = 6,67.

2) Diese Verbindung soll vorläufig noch Parabromsulfotoluol genannt werden, bis über die Stellung des Broms entscheidende Versuche ausgeführt worden sind.

übereinstimmend der Schmelzpunct bei 91—92°. Auch ist die damals unbekannte Entstehungsbedingung der verschiedenen Krystallformen des Amids festgestellt worden. Lässt man nämlich eine weniger concentrirte wässrige Lösung in der Kälte krystallisiren, so erhält man es in kleinen fadenförmigen Gebilden, während es sich aus einer concentrirten Lösung schon bei 30°, und zwar in wasserhellen Tafeln bis zur Grösse eines Quadratzolles, ausscheidet; sinkt die Temperatur dabei unter 20°, so erscheint wieder die erstgenannte Form. Aus diesen Beobachtungen war mit der grössten Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass unsere Säure die bis dahin unbekannte Orthotoluolsulfosäure sei. Denn über die schon länger bekannte Parasäure, deren Amid bei 140° und deren schön krystallisirendes Chlorid bei 68—69° schmelzen, konnte kein Zweifel hinsichtlich ihrer Verschiedenheit bestehen, da unser Chlorid selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt und unser Amid schon unter Wasser schmilzt. Ebenso fand A. Wolkow (d. Zeitschr. N. F. 6, 410) für das Amid der Meta-(β-) Säure den Schmelzpunct 153—154° und andere Krystallform.

Völlig wurde die Frage entschieden durch Terry (dessen Dissertation 1871), welcher auf dem früher für diese Säure eingeschlagenen Wege aus dem krystallisirten α-Parabromsulfotoluol eine Toluolsulfosäure erhielt, deren Amid genau bei 153° schmolz und auch sonst mit der Metasäure von A. Wolkow übereinstimmt.

Zur Controle sind einige der Versuche Terry's wiederholt und bestätigt worden. Man erhielt aus dem flüssigen Säurechlorid durch Kochen mit Ammoniak ein genau bei 153° schmelzendes Amid. Dasselbe krystallisirt aus Aether, in dem es sehr löslich ist, in derben diamantglänzenden Krystallen, deren Form entfernt an ein Oktaëder oder Leucitoëder erinnert. Daher erklärt es sich, dass A. Wolkow sie etwas unbestimmt als „oktaëdrische Krystalle" beschreibt. Aus Wasser erhielten wir es in Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als ährenförmig an einander gereihte rhombische Täfelchen, nicht aber, wie A. Wolkow berichtet, als an einander gereihte Oktaëder erwiesen.

Nitro-β-Parabromtoluolsulfosäure. Eine derartige isomere Säure hat bereits Wroblevsky durch Nitriren von Orthobromsulfotoluol dargestellt (diese Zeitschr. N. F. 7, 7). Er konnte dabei nur das Entstehen von einer Säure beobachten. Wir haben nun β-Parabromsulfotoluol nitrirt, namentlich um zu erfahren, ob auch hier nnr eine Nitrosäure entstehen würde. Es wurde reines entwässertes β-parabromtoluolsulfosaures Baryum (vergl. diese Zeitschr. N. F. 6, 450) fein zerrieben in erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen, wobei eine mässige Reaction statt fand. Darauf wurde vom abgeschiedenen salpetersauren Barium abgegossen und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei die Nitrosäure als schwach gelb gefärbter, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup hinterblieb. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, kann aus Wasser durch Eintrocknen über Schwefelsäure in kleinen sternförmig gruppirten, rasch

zerfliessenden Nadeln erhalten werden. Sie selbst wie ihre Salze haben einen furchtbar bittern Geschmack.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt. Dieselben sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie krystallisiren aus Wasser mit Ausnahme des Calciumsalzes sehr gut, jedoch bis auf das Natriumsalz nur in mikroskopischen, aber nichts destoweniger sehr scharf ausgebildeten Individuen. Man kann sich daher leicht darüber Gewissheit verschaffen, ob diese Nitrosäure einheitlich sei oder nicht, indem man Proben von den gesättigten Lösungen des Barium-, Blei- und Kaliumsalzes auf einer Glasplatte eintrocknen lässt und unter ein gutes Mikroskop bringt. Man beobachtete jedesmal eine schöne, vollkommen gleichartige Krystallisation, ohne eine Spur eines anders geformten oder auch amorphen Körpers. Somit ist bewiesen, dass auch hier nur eine Mononitroverbindung erhalten wird.

Das *Barymsalz* $(C_6H_2BrNO_2.CH_3SO_2O)_2Ba + 2aq.$ krystallisirt aus Wasser bei verdünnteren Lösungen in harten Warzen, wenn concentrirt in kurzen abgeplatteten, sternförmig geordneten Nädelchen.

Das *Bleisalz* $(C_6H_2BrNO_2CH_3SO_2O)_2Pb + 2aq.$ scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in kleinen Krystallen aus, welche die Gestalt von Weberschiffchen oder Wetzsteinen haben.

Das *Kaliumsalz* $C_6H_2BrNO_2CH_3SO_2OK$ ist wasserfrei und krystallisirt wie das Bleisalz.

Das *Natriumsalz* $C_6H_2BrNO_2CH_3SO_2ONa + 1aq$ scheidet sich aus wässriger Lösung in Büscheln von zolllangen Nadeln aus. Etwas weniger löslich als die übrigen.

Das *Calciumsalz* $(C_6H_2BrNO_2CH_3SO_2O)_2Ca$ krystallisirt schlecht in kleinen Nadeln.

Göttingen, im Sommer 1871.

2. *Orthobrombenzoesäure und Phosphorchlorid.* Von Demselben. — Es wurden 60 Grm. reine, bei 141° schmelzende, Orthobrombenzoesäure mit Phosphorchlorid zersetzt. Es fand eine schnelle und glatte Reaction statt. Das entstandene Brombenzoylchlorid ist eine schwere, wasserhelle, stark lichtbrechende, constant bei 239° (uncor.) siedende Flüssigkeit, von einem Geruch nach gedämpften Rüben. Es zersetzt sich ziemlich schnell mit Wasser und an der Luft. Der grösste Theil desselben wurde mit einem Aequivalent Phosphorchlorid in eine Röhre eingeschlossen und erhitzt, in Voraussicht, dass sich folgende Gleichung verwirklichen würde:

$$C_6BrH_4COCl + PCl_3Cl_2 = C_6BrH_4CCl_3 + PCl_3O.$$

Durch Zerspringen der Röhre ging jedoch der ganze Inhalt verloren. Der geringen Rest des Säurechlorids wurde darauf auf dieselbe Weise behandelt. Erst nachdem 6 Tage auf 200° erhitzt worden war, war aller Chlorphosphor verschwunden. Der flüssige Röhreninhalt hatte indess schon am ersten Tage eine braunrothe Färbung, wie von freiem Brom, angenommen. Bei Oeffnung der Röhre offenbarte sich kein Druk. Bei Destillation ihres Inhalts begann das Sieden bei

110°, und von da stieg das Thermometer stetig und langsam auf 239°, wo Alles bis auf den letzten Tropfen überging. Es war also eine tiefere Zersetzung vor sich gegangen, da der Siedepunct des erwarteten Brombenzoltrichlorids bedeutend höher liegen muss. Es konnte die Thatsache festgestellt werden, dass durch Einwirkung des Chlorphosphors das Brom aus der Verbindung getrieben worden war. Auf diesem Wege konnte also nicht, wie hier beabsichtigt wurde, ein Monobromtoluol dargestellt werden. Die Versuche wurden daher nicht weiter durchgeführt.

Göttingen, im Winter 1870.

3. *Ueber die Natur von Sulfo- und Sulfnitro-Bibrombenzol.* Von R. Douglas Williams. — Es soll hier untersucht werden wie stark die Sulforyl-Gruppe auf Brom im Benzol lockernd wirkt. Die Untersuchungen von Engelhardt und Latschinoff (diese Zeitschr. N. F. 6, 230) haben gezeigt, dass das Chlor im Bichlorbenzol durch den Eintritt einer Nitro-Gruppe noch nicht soweit gelockert wird, dass beim Kochen der Verbindung mit Kalilauge unter gewöhnlichem Druck Brom leicht ausgetauscht würde. Es war nun möglich, dass die Sulforyl-Gruppe vereint mit einer Nitro-Gruppe das dem Bichlorbenzol sehr ähnliche Bibrombenzol in eine entschieden mehrbasische Säure umwandeln würde. Der Versuch zeigt aber, dass die Sulforylgruppe sehr wenig Einfluss auf das Brom ausübt. Sehr wahrscheinlich würde man endlich zu einer mehrbasischen Verbindung gelangen, wenn man eine grössere Anzahl von Nitrogruppen und die Sulforylgruppe oder diese nebst Brom in das Benzol einfügte. Eins der möglichen Bibromsulfobenzole ist bereits von Schmitt (Ann. Chem. Pharm. 120, 158) in seiner umfassenden Abhandlung über Sulfanilidsäure und Amidophenylschwefelsäure beschrieben worden. Schmitt stellte seine Säure aus der Sulfanilidsäure dar, hier wurde sie aus Bibrombenzol gewonnen. Beide Säuren sind ziemlich ähnlich, doch reichen die vorliegenden Angaben nicht aus, um sie genügend vergleichen zu können. Schmitt hat nur das Baryumsalz analysirt, aber nicht sein Krystallwasser bestimmt, ferner beschreibt er das Blei-, Silber- und Kaliumsalz; diese 4 Salze scheinen viel *weniger* löslich zu sein als die hier zu beschreibenden Salze.

Grosse Krystalle von Bibrombenzol (Schmelzp. 89° Siedep. 219°) lösten sich langsam in nordhäuser Schwefelsäure auf. Die Säuren wurden dann verdünnt und mit Kalk gesättigt. Das von der grössten Menge schwefelsauren Kalks mit Wasser getrennte Kalksalz wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure mit Alkohol ausgezogen. Die auf diese Art erhaltene oder besser die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure bildet seidenglänzende Nadeln, die nach und nach in grosse derbe Tafeln übergehen. Dieselbe ist sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, noch weniger in Aether. Der Schmelzpunct ist schwer beobachtbar, da die Säure sich bei Erhitzung bräunt, er scheint bei 117° (Schmitt bei 84—86° im Krystallwasser ($2H_2O$)) zu liegen.

Folgende Salze der Säure wurden untersucht um sie zu kennzeichnen.

1. $(C_6H_3Br_2.SO_2O)_2Ca + 4H_2O$ aus der freien Säure und Kalk erhalten, bildet es langsam krystallisirt lange, farblose, in Wasser sehr lösliche, rhombische (?) Nadeln.

2. $(C_6H_3Br_2.SO_2O)_2Ag + 3H_2O$. Aus dem Kalksalz mit salpetersaurem Silber abgeschieden bildet es schöne durchsichtige, rhombische (?) sehr lösliche Nadeln, die ihr Krystallwasser leicht über Schwefelsäure verlieren.

3. $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Aus der freien Säure mit kohlensaurem Blei dargestellt, tritt es in 2 Krystallgestalten auf, es bildet aus gesättigten Lösungen zunächst feine, lange, sechsseitige, rhombische (?) Prismen, die später in grosse, derbe, rhombische, vielleicht nur 4 seitige Tafeln übergehen. Das Salz ist weinger leicht löslich als die übrigen Salze.

4. $(C_6H_3Br_2.SO_2O)_2Ba + 2H_2O$. Aus der freien Säure und kohlensaurem Barium erhalten, bildet es feine, rhombische (?) leicht lösliche, farblose, 4 seitige Tafeln. Das Salz verliert sein Wasser leicht über Schwefelsäure.

5. $(C_6H_3Br_2SO_2O)K + H_2O$. Mit kohlensaurem Kalium aus dem Kalksalz abgeschieden, bildet das Salz feine rhombische (?) leicht lösliche Nadeln, die ihr Wasser leicht verlieren.

6. $(C_6H_3Br_2SO_2O)Na + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wie das Kaliumsalz dargestellt bildet das Salz sehr lösliche, lange, farblose Nadeln, die nicht über Schwefelsäure verwittern.

Bibromnitrosulfobenzol $C_6H_2Br_2.NO_2.SO_2OH$ wurde als zähe in Wasser sehr lösliche Masse erhalten, als das Bibromsulfobenzol anhaltend mit rauchender Salpersäure gekocht wurde.

1. $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2OK + (2\frac{1}{2}H_2O)$ dies Salz entsteht als Hauptmenge bei Behandlung der Säure mit kohlensaurem Kali oder Kalilauge. Es bildet farblose, kleine in Wasser und Alkohol sehr lösliche Nadeln, welche leicht durch eine sehr geringe Menge eines in rubinrothen Nadeln krystallisirendes Salz verunreinigt sind. Dies rothe Salz ist vielleicht durch Austritt von Brom entstanden, kann aber auch eine wasserfreie oder eine mit der farblosen isomere oder durch alkoholisch-alkalische Lösung amidirte Verbindung sein.

2. $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2O)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$ durch Kochen der freien Säure mit Aetzbaryt oder kohlensaurem Barium dargestellt, bildet es kleine Nadelanhäufungen, die von einer geringen Menge eines rothgelben Salzes leicht durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser getrennt werden können.

3. $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2O)_2Cu + H_2O$ aus kohlensaurem Kupfer und der freien Säure dargestellt, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich und trocknet aus ätherischer Lösung zu einem Syrup ein der nach und nach Krystallwarzen bildet.

4. $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2)_2Pb + 2H_2O$ bildet sehr kleine, röthliche

Nadeln die aus dem sehr löslichen Kalksalz durch essigsaures Blei gefällt werden. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser.

5. $(C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2O)_2Sr(+ H_2O?))$ bildet nur mikroskopische sehr lösliche, farblose Krystallnadeln.

Diese Untersuchung zeigt also, dass das Brom in dem Bibromnitrosulfobenzol nicht leicht bei gewöhnlicher Wärme gegen Metalle vertauscht werden kann.

4. *Ueber Bromsulfotoluole.* Von H. Hübner. — In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. N. F. 6, 390) haben Post und ich den Beweis für die Stellung des Broms gegen das Methyl in dem krystallisirten Bromtoluol dadurch zu führen gesucht, dass wir festzustellen strebten, wie viele Bromsulfotoluole aus diesem Bromtoluol entstehen können.

Von den 6 gleichartigen Wasserstoff-Stellen im Benzol sind, wenn eine ausgezeichnet ist, zu dieser nicht 5 sondern nur 3 bemerkbar verschiedene Stellungen eines 3. für Wasserstoff eintretenden Bestandtheils vorhanden, wie unsere Erfahrungen lehren. Man muss also annehmen, dass je 2 der 5 Stellen gleichartig sind und nur eine Stelle einzig in ihrer Art vorhanden ist. Steht nun das Brom in dieser Stelle, so sind nur noch 2 mal je 2 gleiche Stellen vorhanden, also können für Wasserstoff eintretende Bestandtheile nur in 2 verschiedene Lagen gebracht werden und folglich dürfen sich nur 2 isomere Benzolabkömmlinge mit drei vertretenen Wasserstoffatomen aus dem Parabromtoluol ableiten lassen.

Für unseren Fall dürfen also nur 2 Bromsulfotoluole entstehen können, wenn das Brom in der Parastellung steht. Um nun diesen Beweis nach allen Richtungen hin beweisend zu machen, erfordert es einer vollständigen Durchforschung *aller* aus dem krystallisirten Bromtoluol und Schwefelsäure sich ableitenden Verbindungen. Dieser Aufgebe stellen sich grössere Schwierigkeiten als man erwarten könnte entgegen.

Da die Untersuchung daher noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, will ich kurz folgende vorläufige Bemerkungen veröffentlichen.

Zunächst sei bemerkt, dass auch diese Sulfoverbindungen wie so viele andere bei oft kaum merklichen Abänderungen des Versuchs in sehr verschiedener Menge auftreten. Wir haben oft das αSalz fast ausschliesslich erhalten neben wenig γSalz und Spuren des βSalzes. So ist es Post und mir bei unseren ersten Versuchen ergangen, wir konnten das βSalz nicht reichlich rein erhalten und mussten uns mit geringen Mengen begnügen, von denen sich herausgestellt hat, dass sie von einer Verunreinigung mit flüssigem Bromtoluol herrühren, da ich später aus ganz reinem krystallisirten Bromtoluol bisher ausschliesslich ein βSalz in grossen dünnen Tafeln in reichlicher Menge erhalten habe, äusserlich von dem früheren mit $2H_2O$ krystallisirenden βSalz nicht zu unterscheiden, aber *ohne* Krystallwassergehalt.

Mit Terry gemeinsam habe ich aus dem reinen kryst. Brom-

toluol wesentlich in derben Krystallen sich abscheidendes αSalz neben γSalz und nur Spuren von βSalz erhalten.

Das mit Wasser krystallisirende βSalz welches Post beschrieben und dessen Säure Fr. C. G. Müller umfassend untersucht hat, stammt wie eine noch nicht veröffentlichte Untersuchung von Retschy zeigt aus dem flüssigen Bromtoluol, aus dem es leicht in sehr grossen Mengen erhalten werden kann. Endlich hat Weiss beobachtet, dass bei höherer Erhitzung (180°) von reinem krystallisirten Bromtoluol mit Schwefelsäure ein ganz neues Bromsulfotoluol zu entstehen scheint.

Es kommt uns nun darauf an, diese vielen Verbindungen reichlich darzustellen und scharf zu kennzeichnen und womöglich die Bedingungen unter welchen die verschiedenen Salze vorherrschend entstehen festzustellen.

Ueberführung des Allylalkohols in Acrylsäure.

Von B. Tollens.

Die auf S. 250 dieses Jahrgangs des Zeitschrift für Chemie mit Herrn Münder in Gemeinschaft angekündigte Oxydation des Allylalkoholbromürs habe ich mit Erfolg ausgeführt und bin durch Entbromung der entstandenen Säure zur Acrylsäure gelangt.

Reines Allylalkoholbromür oxydirt sich leicht mit Chromsäure oder Salpetersäure, und mit letzterer habe ich neben wenigen Nebenproducten (wahrscheinlich Oxalsäure und Brompikrin) beträchtliche Mengen einer bei 65—66,5° schmelzenden, schön krystallisirenden Säure erhalten, welche genau die Zusammensetzung $C_3H_4Br_2O_2$ zeigt (Gefunden H 2,07 Proc., C 15,98 Proc., Br 68,80 Proc.) und identisch mit Friedel's Bibrompropionsäure sein wird.

Diese Säure reagirt heftig auf Zinkstaub und bei Destillation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure und Behandlung des Destillates mit Bleiglätte und Kohlensäure erhielt ich ein Bleisalz in schönen Nadeln wie sie für das acrylsaure Blei charakteristisch sind, und welche nahezu dessen Zusammensetzung zeigten. (Gefunden H 2,41 und 2,45 Proc., C 20,18 und 20,29 Proc., Pb 58,80 und 59,01 Proc. sowie 59,43 Proc. für ein Salz von einer andern Darstellung. [1])

Mit salpetersaurem Silber giebt das Natronsalz einen aus heissem Wasser unter theilweiser Reduction krystallisirenden Niederschlag von 59,85 und 60,13 Proc. Silbergehalt.

Die freie wässrige Säure entfärbte nicht unbeträchtliche Mengen Brom.

Hiernach glaube ich eine sehr reichliche Quelle zur Darstellung von Acrylsäure gefunden zu haben, und reserviren Münder und ich uns die nähere Feststellung dieser Reactionen, sowie Untersuchung der verschiedenen Producte derselben.

1) Als Verunreinigung wäre eine geringe Menge Propionsäure denkbar.

Die Entstehung der Acrylsäure aus einer Säure $C_3H_4Br_2O_2$, welche, wenn sie nicht völlig identisch mit Friedel's aus Propionsäure entstehender Säure sein sollte, doch ihr sehr ähnlich ist und jedenfalls die Carboxylgruppe enthält, ist ein Beweis, dass die Acrylsäure dieselbe Gruppe besitzt und befestigt die Formeln

CH_2	CH_2Br	CH_2
‖	|	‖
CH	$CHBr$	CH
|	|	|
CH_2OH	$COOH$	$COOH$
Allylalkohol	Bibrompropionsäure	Acrylsäure.

Göttingen, Anfang September 1871.

Ueber die Einwirkung von Chloral auf Anilin.

Von O. Wallach.

(Vorläufige Mittheilung.)

Chloral wirkt unter starker Wärmeentwicklung auf Anilin ein. Es entsteht ein fester, weisser Körper von basischen Eigenschaften, der sich aus Alkohol in prachtvollen Krystallen erhalten lässt[1]), er löst sich leicht in Säuren, wie es scheint unter theilweiser Zersetzung; aus der salzsauren Lösung fällt mit Platinchlorid ein sehr schönes Platinsalz. In Alkalien ist die Base unlöslich, beim Kochen mit denselben entwickelt sich ein starker Geruch nach Cyanphenyl. Erwärmt man die freie Verbindung, so zersetzt sie sich unter Zurücklassung einer stark aufgeblähten Kohle.

Dem Anilin entsprechend löst sich das Toluidin unter Erhitzung in Chloral auf und es entsteht ebenfalls eine Base, die man aus Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen erhält.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Chloralhydrat entsteht das salzsaure Salz einer Base, welche von der oben beschriebenen verschieden ist. Sie krystallisirt schwerer und weniger gut, bildet schwer lösliche gelbe Salze und zersetzt sich mit Alkalien sehr schnell unter Abscheidung eines stark nach Cyanphenyl riechenden Oels.

Ueber die Constitution dieser Körper hoffe ich berichten zu können, so bald ich in Stand gesetzt bin, meine jetzt unterbrochenen Arbeiten wieder aufzunehmen.

Rummelsburg bei Berlin. Im Juli 1871.

1) cf. Maumené. Ber. d. chem. Ges. III. 246.

Ueber eine neue Basis aus dem Fleischextract.

Von Dr. H. Weidel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 158, 353.)

Carnin nennt Verf. eine neue Basis aus dem Fleischextract, deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_8N_4O_3$ entspricht. — Zur Darstellung wird eine Lösung von Fleischextract in 6—7 Theilen warmen Wassers mit concentrirtem Barytwasser unter Vermeidung eine Ueberschusses des Fällungsmittels versetzt, das Filtrat von dem, aus Baryumphosphat nebst wenig Baryumsulfat bestehenden, Niederschlag nach dem Abkühlen mit Bleiessig völlig ausgefällt, und der abfiltrirte und ausgepresste Bleiniederschlag wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Dadurch löst sich die Bleiverbindung des Carnins nebst etwas Chlorblei, während andere Bleiverbindungen ungelöst bleiben. Das beim Abkühlen sich trübende Filtrat wird in der Siedhitze mit einem starken Strom Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelblei bis zu einem kleinen Volum concentrirt. Manchmal scheidet sich nun bei einigem Stehen schon ein Theil des Carnins in der Form eines krümlichen, noch sehr gefärbten Krystallschlammes aus; einen solchen Niederschlag entfernt man und versetzt die übrige Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Silbernitrat, wodurch die Silberverbindung des Carnins neben Chlorsilber gefällt wird. Letzteres wird mit einer Mischung von 1 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Wasser ausgezogen, die Silberverbindung des Carnins unter fast siedenden Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und das beim Eindampfen des Filtrats anschiessende rohe Carnin unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Verf. schätzt den Gehalt des Fleischextracts an Carnin auf etwa 1 Proc.

Das *Carnin* löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, krystallisirt daraus beim Erkalten in kreideweissen Drusen mikroskopischer Krystalle, erscheint nach dem Trocknen als glanzlose, kreidig lockere Masse; auch aus sehr verdünnten Lösungen erhält man keine grösseren Krystalle. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether; reagirt neutral, zersetzt sich in der Hitze, beim Erhitzen auf Platinblech unter Entwicklung eines bläulich brennenden Gases und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. Seine Lösung schmeckt anfänglich kaum, hinterher bitterlich; sie wird durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt, giebt aber mit Bleiessig einen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser und in neutralem Bleiacetat auflöst. Das lufttrockne Carnin entspricht der Formel $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$; das Krystallwasser entweicht bei 100—110°.

Carninchlorhydrat, $C_7H_8N_4O_3,HCl$, scheidet sich aus einer Lösung von Carnin in warmer starker Salzsäure beim Abkühlen in glasglänzenden Nadeln aus. Werden diese von der Mutterlauge be-

freit und wieder gelöst, so erfolgt zunächst eine schlammige Ausscheidung, die erst bei längerem Stehen sich wieder vollständig in Nadeln verwandelt. Die Lösung des Carnins in starker Salzsäure wird beim Kochen braun und schliesslich unter Abscheidung brauner Flocken vollständig zersetzt. — Das *Chloroplatinat*, $C_7H_8N_4O_3,HCl + PtCl_4$, scheidet sich beim Stehen einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats allmälig als sandiges goldgelbes Krystallpulver aus. — Die *Silberverbindung des Carnins*, $2C_7H_8N_4O_3Ag + AgNO_3$, fällt durch Silbernitrat aus Carninlösungen als flockiger Niederschlag, der sich weder in Salpetersäure, noch in Ammoniak merklich auflöst. — Beim Erhitzen des Carnins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird zwar Jod abgeschieden, die beim Erkalten anschiessenden Krystalle bestehen aber wesentlich aus Carninjodhydrat. — Kochendes concentrirtes Barytwasser zersetzt das Carnin nicht.

Durch Behandlung mit Chlor, Brom oder Salpetersäure geht das Carnin in *Sarkin* über. Fügt man zu einer nicht zu verdünnten heissen Carninlösung gesättigtes Bromwasser, so lange die Farbe des Broms noch verschwindet, so schiesst beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit Sarkinbromhydrat an. Sarkinnitrat wird erhalten, wenn man Carnin mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentratration erhitzt, bis die erste ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; die Mutterlauge von dem Nitrat enthält etwas Oxalsäure und kleine Mengen eines undeutlich krystallinischen gelben Körpers. — Das erhaltene Sarkin erwies sich nach allen Beobachtungen übereinstimmend mit Strecker's Sarkin; nur in einem Punct zeigte sich ein abweichendes Verhalten. Strecker giebt nämlich an, dass Sarkin weder durch Bleizucker noch durch Bleiessig gefällt werde, während Verf. mit Bleiessig und Sarkinlösung einen voluminösen Niederschlag erhielt; diese Differenz erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass der mit Bleiessig entstehende Niederschlag in Bleizuckerlösung löslich ist, und daher auch in vorher mit Bleizucker versetzten Lösungen nicht entsteht. Der Angabe Strecker's widerspricht auch, dass Städeler (Ann. Chem. Pharm. 116, 102) aus den basischen Bleiniederschlägen, die er aus den Auszügen von Fleisch, Leber, Milz u. s. w. erhielt, Sarkin abschied. — Erwärmt man kleine Mengen von Sarkin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, so lange bis die eintretende schwache Gasentwicklung aufhört, verdampft dann auf dem Wasserbad zur Trockne, und bringt den Rückstand in eine Ammoniakatmosphäre, so färbt derselbe sich bald dunkelrosenroth. Carnin giebt die nämliche Reaction, indem es offenbar zuerst in Sarkin übergeht. — Von Brücke angestellte Versuche über die physiologischen Wirkungen des Carnins hat Verf. bis jetzt kein entscheidendes Resultat geliefert.

Verf. fügt noch folgende Notizen über andere Bestandtheile des Fleischextracts bei: Der durch siedendes Wasser von der Bleiverbin-

dung des Carnins befreite Niederschlag enthält Inosit, wenig Milchsäure, und hauptsächlich eine amorphe, extractartige, in Alkohol nur theilweise lösliche Substanz. Beim Einengen des Filtrats vom ursprünglichen Bleiniederschlag scheidet sich ein krystallinisches hauptsächlich aus Bleilactat bestehendes Salz aus. Aus dem Filtrat von diesem schiesst nach dem Entbleien und Eindampfen bis zur dünnen Syrupsconsistenz Kreatin nebst kleinen Mengen von Kreatinin an, während die dicklichen Mutterlaugen leim- und dextrinartige Substanzen enthalten. Sarkin in irgend erheblicher Menge fand Verf. in Fleischertract nicht.

Ueber Acridin.

Von C. Graebe und H. Caro.

(Ann. Ch. Pharm. 158, 265.)

Das bereits diese Zeitschr. N. F. 7, 24 über Acridin mitgetheilte wird durch nachstehende Angaben vervollständigt. — Grössere Mengen von Acridin sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit schwer durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen; man löst sie daher besser in heisser verdünnter Salzsäure und fügt zum Filtrat concentrirte Salzsäure, in welcher das Acridinchlorhydrat schwer löslich ist. Nach Messungen von P. Groth krystallisirt das Acridin in rhombischen Combinationen von ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$. ($a:b:c = 0,6556:1:0,3346$). — Es reagirt schwach alkalisch, besitzt einen eigenthümlichen, besonders beim Erwärmen deutlich auftretenden Geruch. Es ist sehr beständig; Schwefelsäure wirkt bei 100° noch nicht ein, bei 200° entstehen Sulfosäuren, darunter wahrscheinlich Trisulfosäure. Acridin wird weder durch Schmelzen mit Kaliumhydrat auf 280°, noch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200°, noch durch Destillation über glühenden Zinkstaub und Natronkalk verändert; durch chlorsaures Kalium und Salzsäure entstehen braunrothe, unkrystallisirbare Producte. Verf. verdoppeln die früher von ihnen angenommene Formel des Acridins $C_{12}H_9N$ zu $C_{24}H_{18}N_2$.

Die *Acridinsalze* sind in wässriger Lösung nicht sehr beständig; das Acetat verliert beim Abdampfen seiner Lösung die Essigsäure, selbst das Sulfat und Chlorhydrat spalten sich theilweise beim Kochen mit viel Wasser; mit Kohlensäure verbindet das Acridin sich nicht. — Das *Sulfat* bildet goldgelbe Nadeln oder ziemlich grosse Säulen, die über Schwefelsäure verwittern und darnach der Formel $C_{24}H_{18}N_2, H_2SO_4 + H_2O$ entsprechen. Das letzte Krystallwassermolecül entweicht bei 90—100°, aber gleichzeitig verflüchtigt sich Acridin. Das Salz löst sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Ein *saures Sulfat* $2C_{24}H_{18}N_2, 3H_2SO_4$ scheidet

sich aus stark schwefelsaurer Lösung durch Alkoholzusatz in gelben Nadeln aus, löst sich sehr leicht in Wasser und geht durch Umkrystallisiren aus demselben in das neutrale Salz über. — Das *Chlorhydrat* $C_{24}H_{18}N_2,2HCl + 2H_2O$ krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in bräunlichgelben, oft mehrere Zoll langen Säulen, muss mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, weil es an Wasser leicht etwas Säure abgiebt. Die Krystalle verwittern über Schwefelsäure, und werden dadurch rein gelb; das Krystallwasser lässt sich nicht ohne Verlust von Salzsäure austreiben. Das Salz löst sich leicht in Wasser, in heissem weit reichlicher als in kaltem, schwer in Alkohol. Beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser verliert es Salzsäure. Mit Platinchlorid giebt es mikroskopische, gelbe Nadeln $C_{24}H_{18}N_2,2HCl + PtCl_4$, kaum löslich in kaltem, zersetzbar durch kochendes Wasser, mit Goldchlorid entsteht ein gelber, krystallinischer in Wasser unlöslicher Niederschlag $C_{24}N_{18}N_2,2HCl + 2AuCl_3$; mit Quecksilberchlorid ein gleicher Niederschlag $C_{24}H_{18}N_2,2HCl + HgCl_2$. Das *saure chromsaure Acridin*, $C_{24}H_{18}N_2,2H_2CrO_4$, fällt durch Kaliumbichromat aus Acridinlösungen als gelber Niederschlag, der sich in kaltem Wasser nur sehr wenig löst, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in gelben Nadeln erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, welches kein überschüssiges Kaliumbichromat enthält, wird eine chromärmere Verbindung erhalten. Beim Erhitzen des Chromats bleibt Chromoxyd. *Salpetersaures Acridin* bildet gelbe, in Wasser sehr lösliche Nadeln. — Setzt man zu einer Auflösung von Acridinjodhydrat in verdünntem Alkohol oder in Wasser alkoholische Jodlösung, so fällt ein braunrother krystallinischer Niederschlag, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein *Hyperjodid des Acridins* $C_{24}H_{18}N_2,2HJ + J_2$ erhalten werden kann. Dasselbe bildet braunrothe Tafeln, die, wenn sie besonders gross sind, fast schwarz aussehen, aber ein hell braunrothes Pulver geben. Es löst sich leicht in kochendem, weniger in kalten Alkohol, wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung als brauner krystallinischer Niederschlag gefällt, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam, indem Jod entweicht und Acridinjodhydrat in Lösung geht. Wässrige schweflige Säure bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte. Stellt man das Salz mit viel überschüssigem Jod dar, so mengt sich ihm ein jodreicheres Salz, wahrscheinlich $C_{24}H_{18}N_2,2HJ+2J_2$, bei. — Die *Jodäthylverbindungen des Acridins* entstehen beim Erwärmen der Base mit Jodäthyl. Man erhält ein Gemenge zweier Verbindungen, von welchen die eine in Wasser leicht lösliche, kleine, rothe Nadeln, die andere in Wasser ziemlich schwerlösliche, grössere röthlichgelbe Nadeln bildet. Erstere scheint $C_{24}H_{18}N_2,2C_2H_5S$, letztere dagegen $C_{24}H_{18}N_2,C_2H_5J$ zu sein. Die erstere geht beim Umkrystallisiren allmälig in die letztere über; aus beiden bildet sich bei häufigem Umkrystallisiren wieder Acridin. — Beim Erwärmen von Acridin mit Salpetersäure von ungefähr 1,45 spec. Gew. entstehen *Tetranitroacridin* und die Isomeren *α-Binitroacridin* und *β-Binitroacridin*. Verdünnt man nach dem Nitriren mit Wasser,

so scheidet sich das mit Säuren nicht mehr verbindbare Tetranitroacridin als orangerother Niederschlag aus, während die Binitroacridine in der heiss filtrirten Lösung als Nitrate gelöst bleiben. Man scheidet sie durch Ammoniak ab und trennt sie von einander durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt zuerst α-Binitroacridin in goldgelben Blättchen, bei längerem Stehen oder Eindampfen β-Binitroacridin in warzenförmigen Krystallaggregaten; ersteres reinigt sich leicht, letzteres weit schwieriger und nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren. — *α-Binitroacridin*, $C_{24}H_{16}(NO_2)_2N_2$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glänzenden, dem Chloranil ähnlichen Blättchen, schmilzt bei 214^0, sublimirt unverändert, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Alkohol, wenig in Äther und ziemlich reichlich in Chloroform. Seine Salze gleichen denen des Acridins zeigen jedoch nicht die blaue Fluorescenz derselben. Das Sulfat bildet gelbe Nadeln oder Säulen, löst sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Das Chlorhydrat und Jodhydrat bilden gelbe, in Wasser leicht lösliche Säulen; letzteres bildet mit Jod ein dem des Acridins sehr ähnliches Hyperjodid. — *β-Binitroacridin*, $C_{24}H_{16}(NO_2)_2N_2$, krystallisirt in harten Blättchen oder Tafeln, die sich, besonders so lange die Verbindung noch nicht rein ist, leicht warzenförmig gruppiren; schmilzt bei 154^0, löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol. Die Salze gleichen denen der α-Verbindung, haben aber eine etwas ins Bräunliche übergehende gelbe Farbe. *Tetranitroacridin*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4N_2$, entsteht besonders reichlich, wenn man Acridin mehrere Stunden lang mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt. Krystallisirt aus siedendem Eisessig in röthlichgelben Tafeln, löst sich schwer in Alkohol, Aether und Benzol. — Beim Behandeln von Acridin mit Natriumamalgam entsteht *Hydroacridin*, $C_{24}H_{20}N_2$, und eine unlösliche Verbindung, wahrscheinlich ein wasserstoffreicheres Additionsproduct, daher von Verf.'n *unlösliches Hydroacridin* genannt. Beide Additionsproducte verbinden sich nicht mehr mit Säuren und lassen sich deshalb leicht von unverändertem Acridin trennen. Am besten erwärmt man eine alkoholische Lösung von Acridin mit Natriumamalgam am aufsteigenden Kühler, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Säuren nicht mehr gelb wird, destillirt den Alkohol ab und versetzt mit Wasser und einer Säure bis zur deutlich sauren Reaction. Aus der ungelösten Masse extrahirt siedender Alkohol Hydroacridin, während das unlösliche Hydroacridin zurückbleibt. — *Hydroacridin* ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen, krystallisirt in farblosen Säulen, löst sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether; schmilzt bei 169^0, lässt sich in Säulen sublimiren; bei der Destillation zersetzt es sich etwas unter Rückbildung von Acridin. Auch beim Erhitzen auf 300^0 in zugeschmolzenen Röhren wird ein Theil in Acridin verwandelt, vollkommen ist die Verwandlung beim Durchleiten durch rothglühende Röhren.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte und wird durch Wasserzusatz unverändert gefällt; dagegen wird beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°, sowie beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Acridin gebildet. Natriumamalgam verwandelt es in kochender alkoholischer Lösung zum grössten Theil in unlösliches Hydroacridin. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) auf 200—220° entstehen die Jodhydrate von Acridin und einer zweiten, entweder flüssigen oder niedrig schmelzenden Base, ohne dass Jod abgeschieden wird. — Das nicht unverändert in Lösung zu bringende *unlösliche Hydroacridin* konnte von beigemengten Quecksilberkügelchen nicht getrennt werden; bei einer Analyse wurden auf 24 At. Kohlenstoff 21,5 At. Wasserstoff gefunden. Dasselbe ist farblos, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Kochendes Nitrobenzol löst es, oxydirt es aber dabei zu Acridin; warme concentrirte Schwefelsäure bildet ebenfalls Acridin. Beim Erwärmen verflüchtigt es sich, das Destillat oder Sublimat besteht indess aus einem Gemenge von Acridin und Hydroacridin.

Einige electrothermo-chemische Experimente.

Von E. Mulder und F. C. E. van Embden.

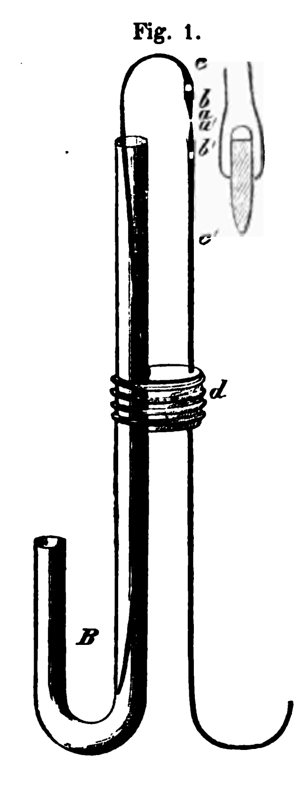
Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd. Eine volumetrische Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd lässt sich auf die folgende Weise ausführen. *B* (Figur 1 auf folgender Seite) ist eine Glasröhre, worin sich ein dicker Kupferdraht *C* befindet (etwas gebogen, sodass er sich in der Röhre hält); bei *b* ist eine Spalte, in die ein kleiner Cylinder von Gaskohle *a* eingeklemmt ist. Gegenüber *a* befindet sich ein zweiter Cylinder von Gaskohle *a'* angebracht in einer Spalte *b'* des Kupferdrahts *c'*, der beweglich im Korke *d* an die Glasröhre *B* befestigt ist.

Eine grosse mit Quecksilber abgesperrte Proberöhre wird nun theilweise mit Kohlensäure gefüllt und die Röhre *B* in die Proberöhre gebracht, wodurch sie sich nothwendig mit Quecksilber füllt. Eine Electrode tauch man dann in die Wanne in der die Röhre mit CO_2 steht, die andere in die Röhre *B* (wodurch *C* isolirt wird).

Man ist nun leicht im Stande mit der Hand den Abstand zwischen *a* und *a'* so zu regeln, dass das Maximum von Temperatur der Kohle eintritt. Mit 4—5 Grove'schen Elementen ist die Reduction zu Kohlenoxyd bald fertig. (Ohne Zweifel wird es später gelingen mit weniger Elementen den Zweck zu erreichen; der Kohle-Cylinder darf dann bloss kleiner genommen zu werden.)

Wird Röhre *B* wieder herausgenommen, so kann nach Bekühlung die Verdoppelung des Gas-Volums gezeigt[1]) werden.

Fig. 1.



Verbrennung von Graphit. Die Einrichtung ist die nämliche. Die kleinen Cylinder von Graphit sind (wie die von Gaskohle) leicht zu verfertigen (der Graphit muss so rein wie möglich sein). Durch einen Kautschukring als Marke kann man sich überzeugen, dass das Volum ungeändert bleibt. Dieses Experiment ist sehr schön.

Analyse von Stickstoffmonoxyd. Die Einrichtung ist wenig geändert. In einer Glasröhre *B* (Figur 2) befindet sich ein Kupferdraht (etwas gebogen) oben umgebogen, und am Ende horizontal umgerollt, noch besser am Ende mit einem Platindraht versehen der horizontal umgerollt ist. In einer Proberöhre nun wird Stickstoffmonoxyd gebracht, der Ring gestellt, Röhre *B* eingebracht, der Strom geschlossen, und dann in die Proberöhre der Kupferdraht *A* eingebracht, dessen Ende ein dünner Eisendraht bildet (der mit Platindraht befestigt ist). Das Eisen verbrennt, wie bekannt, ohne dass das Volum sich ändert. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass hier von einer Explosion gar nicht die Rede sein kann; auch hat man die Decomposition in seiner Macht.

Analyse von Stickstoffdioxyd. Die Methode der Analyse von Stickstoffdioxyd ist ganz dieselbe wie für das Monoxyd, aber man braucht einige Elemente mehr. Das Volum wird, wie bekannt, um die Hälfte verringert.

Es ist in solchem Fall nicht nöthig, eine tiefe Quecksilberwanne anzuwenden oder eine U-förmige Röhre, oder die Differenz im Niveau in und ausser der Röhre in Rechnung zu bringen, denn es ist eine Einrichtung getroffen (nämlich ein Support, in der Mitte mit einer Oeffnung versehen, auf den die Röhre gesetzt wird, welcher Support zur Seite eine Kautschukröhre, in der eine Glasröhre befestigt ist, trägt), welche auf einfache Weise gestattet, das Niveau aussen und innen gleich zu stellen (eine ausführlichere Beschreibung soll später folgen).

---

1) Vielleicht ist diese Einrichtung auch geeignet für eine volumetrische Synthese von Metylen, um nämlich zu zeigen, dass das Volum sich nicht ändert.

Begreiflich ist genannte Methode zur Analyse von Stickstoffmonoxyd und -dioxyd, auch geeignet zur Analyse und Synthese einer grossen Menge von anderen Gasen (und Dämpfen), so z. B. von *Chlorwasserstoffsäure mit Eisen.* Auch für eine Analyse dieser Säure mit Eisen ist die Einrichtung sehr zweckmässig. Für Phosphorwasserstoffsäure möchte sie auch sicher bequem sein.

Fig. 2.

Eisen und Sauerstoff. Dasselbe gilt nothwendig auch z. B. für ein Verbrennen von Eisen, um den Verbrauch von Sauerstoff anschaulich zu machen. Ein Verbrennen von Eisen über Wasser ist sehr ausführbar mit zwei Electroden von Kupferdraht, eingerichtet wie hier eben angegeben wurde, nur wird die eine Electrode nicht isolirt mit Glas, sondern was einfacher ist mit Siegellack, oder beim Anwenden von destillirtem Wasser gar nicht isolirt; dasselbe gilt für Stickstoffmonoxyd und -dioxyd.

Phosphor und Sauerstoff. Für ein Verbrennen von Phosphor muss die Methode genommen werden die früher angegeben ist (diese Zeitschr. N. F. 7, 1). Der Sauerstoff wird trocken angewendet, um das Entstehen von P_2O_5 sehen zu lassen.

Ein Springen der Proberöhre ist uns nicht vorgekommen (man muss nothwendig wenig Phosphor verwenden).

Für die letzten fünf Experimente genügen 1—4 Grove'sche Elemente.

Diese electrothermo-chemischen Experimente sind, wie die früher mitgetheilten, so leicht auszuführen, und nehmen so wenig Zeit in Anspruch, dass wir nicht umhin können, sie für den Elementar-Unterricht anzuempfehlen. Eine Hauptsache ist, eine Analyse des Proceses so vollkommen und so anschaulich als möglich zu machen. Vortheile sind auch, dass man wenig Materie braucht, um ein glänzendes Experiment zu machen, und das nach diesem Princip, wie später gezeigt werden soll, den ganzen Cursus der Chemie hindurch, eine Menge deutlich sprechender, volumetrischer Experimente zu machen sind. Braucht man bisweilen einige Elemente mehr wie man wünschen sollte, so ist die Einrichtung der Batterie so zu treffen, dass Füllen,

Leeren und Reinigen wenig Zeit fordert. Auch kann natürlicherweise Magneto-Electricität angewendet werden, so dass man nur ein Rad sich einige Secunden umzudrehen lassen braucht, und das Experiment ist fertig.

Utrecht, 1871.

Ueber die Basicität von Uranoxyd, Molybdänsäure, Borsäure und salpetriger Säure. Von C. Schultz-Sellack. — Verf. hat gefunden, dass sich die normalen Sulfate des sechsbasischen Antimonoxyds und Wismuthoxydes mit Leichtigkeit wasserfrei krystallisirt darstellen lassen. Dem Uranoxyd entspricht in Säureverbindungen vollkommen die Molybdänsäure, die Borsäure und bekanntlich die salpetrige Säure. Die analogen Verbindungen, welche Verf. dargestellt hat, sind:

$(UO)_2SO_4$,	$HUOSO_4$,	$(UO)_2SO_4 + SO_3$
$(MoO)_2SO_4$	—	—
—	$HNOSO_4$,	$(NO)_2SO_4 + SO_3$
—	—	$2(HBo)SO_4 + SO_3$

Schwefessaures Antimon. $Sb_2(SO_4)_3$. Die Verbindung wird beim Abdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in langen seidenglänzenden Nadeln ausgeschieden. An trockner Luft bleibt das Salz unverändert, von Wasser wird es zersetzt; beim Glühen entweicht Schwefelsäureanhydrid. *Schwefelsaures Wismuth.* $Bi(SO_4)_3$. Die Verbindung wird wie das Antimonsalz in feinen Nadeln erhalten, welche sich nahe bis zum Glühen ohne Zersetzung erhitzen lassen. *Normales schwefelsaures Uran*, $(UO)_2SO_4$. Das Salz wird wasserfrei in bernsteingelben nicht fluorescirenden Krystallen aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Abdampfen ausgeschieden. Durch schwache Glühhitze wird das Salz nicht zersetzt Es löst sich reichlich aber träge in Wasser, und zieht auch aus der Luft allmälig Wasser an. *Saures schwefelsaures Uran*, $HUOSO_4$. Man erhält das Salz aus einer heissen Lösung des Sulfats in nich völlig concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten krystallinisch: in grösseren schön grüngelb fluorescirenden Krystallen kann man es erhalten, wenn man die Lösung in einer offenen Schale bei 200° langsam abdunsten lässt. Es zieht an der Luft schnell Wasser an und zerfliesst. Das Salz entspricht in seiner Zusammensetzung den sogannten Bleikammerkrystallen. *Wasserfreies saures schwefelsaures Uran*, $(UO)_2SO_4 + SO_3$. Das Salz wird dargestellt, indem man eine Lösung des Sulfates in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure mit flüssigem Schwefelsäureanhydrid mischt; es scheidet sich aus der Lösung nach einiger Zeit in kleinen gelben Krystallen ab. Wenn man die Mischung erwärmt, so findet die Ausschdeiung sogleich statt, aber der Absatz enthält dann zugleich das gewöhnliche saure Salz. Die Verbindung zieht begierig Wasser an; mit Wasser übergossen zischt sie. Die Verbindung kann in ihrer Zusammensetzung den sogenannten wasserfreien Bleikammerkrystallen analog angenommen werden. *Schwefelsaure Molybdänsäure.* $(MoO)_2SO_4$. Die Verbindung wird beim Abdampfen der Lösung von Molybdänsäure in mässig concentrirter Schwefelsäure in farblosen glänzenden Krystallen ausgeschieden. Die Krystalle zerfliessen an der Luft und färben sich (durch Staub) blau; beim Erhitzen werden sie leicht zersetzt unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid. Die Lösung der Verbindung in Wasser trocknet im Vacuum zu einer hornartigen Masse ein. Die von Anderson (Berzelius Jahresbericht 22, 161) beschriebene Verbindung $Mo_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ konnte Verf. nicht erhalten. *Schwefelsaure Borsäure.* $2(HBoOSO_4) + SO_3$. Die Lösung von Borsäure in concentrirter Schwefelsäure liefert beim Eindampfen eine zähflüssige bis

glasharte Masse, welche nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Versetzt man die Schwefelsäurelösung mit Schwefelsäureanhydrid, oder löst man Borsäureanhydrid in rauchender Schwefelsäure, so dass die Lösung nur noch schwach raucht, so setzen sich aus derselben nach einiger Zeit blättrige Krystalle der Verbindung ab. Dieselbe schmilzt beim Erhitzen unter Entweichen von Schwefelsäureanhydrid. Als $Bo_2(SO_4)_3 + H_2O$ kann die Verbindung deshalb wohl nicht angesehen werden. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1870, 12.)

Ueber die Einwirkung des Cyankaliums auf Bromnitrobenzol. Von V. v. Richter. — In der Absicht, einige Uebergänge von den Benzolderivaten mit zwei Gruppen zu den Toluolderivaten festzustellen, wählte Verf. die drei isomeren Bromnitrobenzole $C_6H_4\begin{cases}Br\\NO_2\end{cases}$ um das Brom durch Carboxyl zu ersetzen, und so die entsprechenden drei Nitrobenzoësäuren zu erhalten. Verf. nahm zunächst das Bromnitrobenzol, welches aus dem Dinitrobenzol vermittelst des sogenannten Paranitranilin erhalten wird; es war nach den bestehenden Untersuchungen zu erwarten, dass aus demselben das dritte Nitrophenol und vielleicht auch die dritte Nitrobenzoësäure zu erhalten wären. Kohlensäure und Natrium wirkten auf in Xylol gelöstes Parabromnitrobenzol bei 140° nicht ein. Verf. versuchte nun das Brom durch Cyankalium herauszunehmen. Die Reaction verläuft aber durchaus anders: es findet Substitution von NO_2 durch CN statt, wobei die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali auftritt. Beim Erhitzen von Bromnitrobenzol mit Cyankalium (reinem) in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren bei 180—200° findet sich im ausgezogenen Ende kohlensaures Ammoniak sublimirt. Beim Oeffnen der Röhren entweicht viel Ammoniak. Der Inhalt mit Kalilauge gekocht, giebt mit Schwefelsäure gefällteine Säure, welche Brom, aber keine Nitrogruppe enthält. Die Säure konnte noch nicht rein abgeschieden werden; es scheinen deren zwei zu sein — die eine in Wasser fast unlöslich, schmolz sublimirt über 220°, die andere, welche auffallend löslich in Wasser ist, schmolz bei gegen 140° (sublimirt). Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Reaction konnte constatirt werden, wobei nur die äquivalente Menge KCN genommen war. (KNO_2 mit KCN in alkoholischer Lösung auf 200° erhitzt, geben bedeutende Mengen von Ammoniak. (Deut. chem. G. Berlin 1870, 21.)

Einwirkung des Schwefels auf Benzol. Von Fr. Schulze. — Es wurden Portionen von etwa 1 Gramm Benzol in einem dünnwandigen Glasröhrchen abgewogen, das Rohr zugeschmolzen, darauf neben einer Portion Schwefel, deren Gewicht sich zu demjenigen des Benzols wie 64 : 78 verhielt, in ein Verbrennungsrohr von etwa 100—200 Cc. Inhalt gebracht, das Rohr vacuirt, zugeschmolzen, in ein eisernes Rohr hineingeschoben, und letzteres mit der zur Elementaranalyse dienenden Erhitzungsvorrichtung 2 Stunden lang so stark erhitzt, dass man annehmen durfte, das Glasrohr habe eine Temperatureinwirkung von 400—500° erfahren. Es sind verhältnissmässig nur wenig Röhren gesprungen, an der Beschaffenheit des Inhaltes aber nach beendigter Erhitzung zeigte sich, dass häufig nicht die richtige Temperatur getroffen war: entweder hatte eine zu unvollkommen Einwirkung des Schwefels stattgefunden, oder es zeigten sich zuviel kohlige Nebenproducte. In den Röhren, welche die richtige Temperatur bekommen hatten, war beim Oeffnen sofort viel Schwefelwasserstoff zu bemerken. verhältnissmässig wenig unverändert gebliebener Schwefel und wenig kohlige Substanz. Der Inhalt des Rohrs wurde mit Weingeist ausgezogen, der Abdampfungsrückstand des weingeistigen Auszugs nochmals in Weingeist gelöst und diese Lösung der freiwilligen Ver-

dampfung überlassen. Im Verdampfungsrückstand hatten sich erst nachträglich lange Nadeln gebildet und repräsentiren wohl eine reine Verbindung, sind aber zu einer ordentlichen Untersuchung nicht ausreichend.
(Deut. chem. Gesell. Berlin. 1870, 33.)

Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren. Von L. Henry. — *Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Chloraläthylalkoholat.* Der fünffach Chlorphosphor wirkt leicht auf Chloralalkoholat ein. Wenn man dasselbe leicht erwärmt, um es zu schmelzen, so tritt eine lebhafte Reaction ein; es entwickeln sich Ströme von Chlorwasserstoff und der fünffach Chlorphosphor verschwindet nach und nach. Die beiden Körper sind zu gleichen Molekülen angewendet worden. Nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser, scheidet sich das Product in Form einer farblosen Flüssigkeit aus, welche schwerer als Wasser ist. Man behandelt den Körper wie gewöhnlich: wäscht ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und unterwirft ihn der Destillation. — Fast Alles geht zwischen 185° und 190° über, und nach mehreren Rectificationen siedet die Flüssigkeit stets bei 188°. Die Verbindung ist: $CCl_3.CH.Cl.(C_2H_5O)$. Die Verbindung ist eine farblose, klare Flüssigkeit von stechendem, kampherartigem Geruch, von bittersüsslichem Geschmack, unlöslich in Wasser und neutral gegen Reagenspapiere; seine Dichte ist bei 15° = 1,4211. Es siedet unzersetzt bei 188° (uncorrigirt). Eine concentrirte kochende Kalilösung wirkt auf den Körper wie auf Chloral ein, indem er Chloroform liefert. Verf. glaubt, dass die Siedetemperaturen 95° für das Chloralhydrat und 115° für das Alkoholat nicht die eigentlichen *Siedetemperaturen*, sondern *Zersetzungstemperaturen* sind. Das Product, welches Verf. oben beschrieben hat, ist gewiss eine wirkliche Verbindung, es muss aber, der Analogie wegen, einen niedrigeren Siedepunct haben. Die Zahlen, welche man bei der Dampfdichtebestimmung des Chloralhydrats und Alkoholats findet, beweisen ausserdem die Zersetzung.
(Deut. chem. Gesell. Berlin. 1871, 101.)

Ueber ein neues Verfahen bei der Scheidung von Gold und Silber im Grossen. Von F. Gutzkow. — Die wässerige Lösung des schwefelsauren Silbers mit Eisenvitriol zu versetzen und dadurch Silber metallisch abzuscheiden, ist aus technischen Gründen unausführbar. Man muss zunächst Krystalle von schwefelsaurem Silber darstellen und diese dann der Wirkung einer heissen concentrirten Eisenvitriollösung unterwerfen. Diese Krystalle müssen natürlich völlig frei von Gold, von schwefelsaurem Blei und anderen in der Eisenvitriollauge unlöslichen Substanzen sein. Man giesst die heisse, trübe, dickflüssige Masse, wie sie vom Behandeln des Scheidegutes mit Schwefelsäure in gusseisernen Töpfen sich ergiebt, in eine geräumige gusseiserne Pfanne, welche mit verdünnter Schwefelsäure von 58° Beaumé und etwa 110° C. gefüllt ist, fügt eine sehr geringe Wassermenge hinzu und zieht die nach wenigen Minuten geklärte Lösung in eine zweite Pfanne ab, die sich von aussen durch Wasser kühlen lässt. Für einen Centner raffinirten Silbers rechnet man etwa 10 Cubikfuss der verdünnten Säure. Der geringe Wasserzusatz dient dazu, auch die hochconcentrirte Säure in der aus den Töpfen kommende Masse auf 58° Beaumé zu bringen, und seine Menge berechnet sich darnach. Doch erfüllt er auch noch einen andern Zweck. Es entsteht nämlich ein Niederschlag von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Silber, und zwar wird der von dem letztern Salze nicht eher bleibend, ehe nicht sämmtliches in Lösung gewesene Blei ausgefällt wurde. Ausserdem dient der schwere Niederschlag dazu, die die Lösung trübenden Substanzen und vor Allem etwa vorhandenes Gold zu Boden zu reissen. Auf diese Weise erhält man viel

schneller eine klare Flüssigkeit, die frei von Blei und Gold ist, als nach der alten Methode durch Eingiessen des Inhalts der Scheidetöpfe in Wasser.

Nach Abkühlung der Lösung in der unteren Pfanne zu 30—40 C. und Zurückpumpen der Mutterlauge in die obere Pfanne, wo sie wieder erhitzt und wie zuvor als Säure von 58° Beaumé benutzt wird, findet man das schwefelsaure Silberoxyd in harten, gelben Krystallen in einer ein bis zwei Zoll dicken Kruste angeschossen, die nur sehr wenig freie Säure enthalten; ausserdem bleibt aber auch ein Ueberschuss an Muttersäure, der von der überschüssigen freien Säure herrührt, welche man bei der Auflösung der Silberbarren in den Töpfen zugegeben hatte. Dieser Ueberschuss wird ohne Weiteres bei der nächsten Operation wieder in die Töpfe gegeben und erspart natürlich eine entsprechende Menge frischer Säure. Die Krystalle werden hierauf mit eisernen Schaufeln ausgestochen und auf den „falschen" Boden eines mit Blei ausgeschlagenen Kastens geworfen, der auf Rädern läuft und unterhalb des falschen Bodens eine Oeffnung zum Ablaufen von Flüssigkeit hat. Vermischt mit diesen Krystallen ist ein rothes Pulver, welches im Wesentlichen aus schwefelsaurem Kupfer besteht. Durch dieselben lässt man hierauf eine heisse, möglichst concentrirte Lösung von Eisenvitriol in Wasser filtriren. Das Kupfersalz löst sich zuerst, und man lässt deshalb das erste Filtrat in ein besonderes Gefäss laufen, um es später auf Kupfervitriol zu verarbeiten. Sobald das Filtrat jedoch die rein braune Farbe der schwefelsauren Eisenoxydlösung zeigt, gelangt es in ein zweites sehr flaches Gefäss, in welchem sich bei der Abkühlung der grösste Theil des aufgelösten Silbersalzes zersetzt und metallisches Silber niederschlägt. Das letztere wird später zu der Hauptmasse im Filter gefügt. Hier hat sich mittlerweile die Krystallmasse in eine dichte zusammenhängende Masse von metallischem Silber verwandelt, welche, sobald die Eisenvitriollösung mit rein grüner Farbe durchfliesst, als völlig reducirt zu betrachten ist. Sie wird dann noch mit reinem Wasser gewaschen, in einer hydraulischen Presse gepresst und eingeschmolzen. Die oxydirte Eisenlösung gelangt nach mässigem Erkalten in dem erwähnten flachen Gefässe in einen andern mit Blei gefütterten Behälter, der einige alte Eisenbleche enthält. Dadurch wird sie wieder in eine Eisenvitriollösung verwandelt und bei der nächsten Operation verwendet. Die geringe Silber- und Kupfermenge, welche durch die Eisenbleche noch abgeschieden wird, fügt man von Zeit zu Zeit den Krystallen im Filter zu, wodurch das Kupfer sehr schnell in Lösung gelangt. Im Grossen braucht man für einen Centner im Filter reducirten Silbers etwa 20 Cubikfuss der Eisenvitriollösung. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 114.)

Reindarstellung des Benzols. Von A. W. Hofmann. — Verf. bedient sich einer zuerst von Mansfield (Chem. Soc. Qu. J. 1, 244) benutzten Einrichtung in folgender Art. In einen 8—10 Centimeter weiten und 40—50 Centimeter hohen Messingcylinder bewegt sich luftdicht ein vielfach durchbohrter Stempel, welcher durch einen Eisenstab auf und nieder geschoben werden kann. Der Cylinder wird, nachdem der Stempel auf dem Boden gedrückt worden ist, mit dem zu reinigenden Benzol gefüllt, mit der Kappe verschlossen und in eine Kältemischung gestellt. Es ist zweckmässig, das erstarrende Benzol von Zeit zu Zeit mit einem Metallstabe durchzuarbeiten, um die Bildung grosser Krystalle zu verhindern, damit keine Oeffnungen entstehen, durch welche die Luft beim Heben des Stempels eindringen könnte. Je nach der Reinheit des Benzols wird man die Zeit der Kältung bemessen. Wenn sich nichts mehr ausscheidet, wird der Stempel aus dem Cylinder herausgezogen, die nicht erstarrten Kohlenwasserstoffe gehen durch den durchlöcherten Stempel, auf welchem sich eine schneeweisse Benzolsäule aus dem Cylinder erhebt. Beim Schmelzen liefert dieser Benzolschnee den Kohlenwasserstoff im Zustande den Reinheit. Um das Emporheben der ziemlich fest an den Wänden haftenden

Masse zu erleichtern, hat der untere Theil des Cylinders aussen einen kleinen Vorsprung; auf diesem Vorsprunge liegt ein Brett, aus dessen rundem Ausschnitt der Cylinder hervortritt, und welches, wenn der Apparat in die Kältemischung gestellt wird, leicht zu entfernen ist. Indem man sich auf das Brett stellt, und den Hebel am Ende des Stempels mit beiden Händen fast, gelingt es leicht, die starre Benzolsäule aus dem Gefässe zu heben. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 152.)

Bildung des natürlichen Azurit (Kupferlasur). Von F. Wibel und E. Tüngel. — Wiederholte Prüfungen grösserer Quantitäten (ca. 25 Grm.) des sibirischen Minerals auf einen Gehalt von Ammoniak gaben ein negatives Resultat. Dadurch wird die gelegentlich auftauchende Vermuthung, seine intensive Färbung verdanke es einer Verbindung mit Ammoniak, wie mehrere andere Kupfersalze, und es habe sich dasselbe aus dem Malachit oder ähnlichen Carbonaten, bei Gegenwart Stickstoffhaltender Materien gebildet, wiederlegt. Dagegen bildet sich beim Erhitzen von Marmorstückchen mit Kupfersulfat-Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 200° zuerst ein *grünes* Carbonat als Ueberzug und dann aus letzterem bei monatelangem Stehen an vielen Stellen ein *intensives blaues* Carbonat, während gleichzeitig alles Wasser in der Röhre verschwand, und zahlreiche Gyps-Krystalle sich abschieden. Die geringen Mengen und die Schwierigkeit der Trennung beider Carbonate von einander hinderten bis jetzt den Nachweis der Uebereinstimmung des letztgenannten mit dem Azurit durch die quantitative Analyse. Allein die äusseren Eigenschaften stimmen so gut mit denen des natürlichen, dass es sehr wahrscheinlich wird, der Azurit des Minralreiches habe sich aus Malachit durch Aufnahme von Kohlensäure und Abgabe von Wasser wie in diesem Versuche gebildet.
(Deut. chem. Gesell. Berlin. 1870, 138.)

Ueber die Excremente der gemeinen Fledermaus. Von Popp. — Nach Untersuchungen von Dr. Popp bilden die Excremente der gewöhnlichen europäischen Fledermaus (Rhinolophus Hipposideras) trockne kleine, längliche, dunkelbraune Körnchen, die offenbar der Koth dieser Thiere sind, gemengt mit den Zersetzungsproducten des Harns, namentlich mit Ammoniaksalzen. Die Hauptmasse derselben scheint aus unverdauten Flügeldecken von Insecten zu bestehen. Sie enthalten weder Harnstoff noch Harnsäure, noch Oxalsäure. Kalte Natronlauge zieht, unter sarker Ammoniakentwicklung, eine braune huminartige Substanz aus. Bei 100° getrocknet gaben sie 8,25 Proc. Stickstoff und hinterliessen beim Verbrennen 6,25 Proc. Asche, enthaltend Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und 36 Proc. Phosphorsäure.
(Ann. Ch. Pharm. 158, 115.)

Ueber den Siedepunct und das specifische Volum des Allylalkohols. Von B. Tollens. — Mit Kalk völlig entwässerter Allylalkohol zeigte unter 745,5 Mm. Druck den Siedepunct 97°. Nach Zusatz von etwas Wasser destillirt der Allylalkohol bei 89—91°, worauf das Thermometer auf 93—96° steigt und endlich 100° erreicht. — Das spec. Gew. ist bei

0°	13°	25°	47°,5	62°	75°,5	87°,5	93°,5
0,8709	0,86045	0,85074	0,83107	0,81832	0,80631	0,79353	0,78832.

Hieraus folgt die Formel zur Bestimmung der Ausdehnung

$$Vt = Vo + 0{,}000879\,t + 0{,}0000026\,t^2.$$

Das spec. Volum ergiebt sich zu 73,92 während sich nach der Kopp'schen Regel 73,8 berechnet. (Ann. Ch. Pharm. 158, 104.)

Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure. Von Joseph Mayrhofer. — H. Rose (Pogg. Ann. 105, 573) giebt an, dass bei Destillation einer concentrirten wässrigen Lösung von Arsensäure mit rauchender Salzsäure anfangs gar kein, zuletzt nur sehr wenig Arsen ins Destillat übergeht, während gleichzeitig ein wenig Chlor frei wird. Danach sollte man vermuthen, arsenhaltige Salzsäure müsse durch Digestion mit etwas Braunstein und nachherige Destillation leicht arsenfrei zu erhalten sein. Nach des Verf.'s Versuchen ist dies indess nicht der Fall. Wird eine mit arseniger Säure verunreinigte Salzsäure destillirt, so geht alles Arsen ins Destillat; die ersten Fractionen enthalten am meisten, die letzten stets noch etwas, wenn eine irgend erhebliche Menge von Arsen vorhanden war. Wird dagegen Salzsäure von 1,09—1,1 spec. Gew. mit etwas Braunstein digerirt, so bleibt das meiste Arsen zurück, aber Spuren von Arsen finden sich in jedem Antheil des Destillats. Verf. zeigt, dass Arsensäure durch Salzsäure unter Chlorentwicklung zerlegt wird, und zwar hängt die Stärke der Zersetzung von der Concentration der Salzsäure ab. Salzsäure von 1,04 spec. Gew. giebt nach Fresenius und Souchay (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1862, 448) anfangs gar kein, und wenn durch die Destillation die Salzsäure concentrirt wurde, etwas Arsen ab; Salzsäure von 1,1 spec. Gew. giebt bei Destillation mit Arsensäure Spuren, rauchende Salzsäure beträchtliche Mengen von Arsen im Destillat; trockne Arsensäure wird durch rauchende Salzsäure schon in der Kälte zersetzt. Leitet man durch mit Arsensäureanhydrid versetzte rauchende Salzsäure, *ohne zu erwärmen*, trockne Kohlensäure, und lässt diese dann in Wasser treten, so nimmt letzteres Chlor auf. — Leitet man trocknes salzsaures Gas bei gewöhnlicher Temperatur über Arsensäureanhydrid, so wird letzteres vollständig zerlegt, es entweicht Chlor und es bleiben 2 Flüssigkeitschichten, von welchen die untere Arsenchlorür, die obere eine Auflösung von Arsenchlorid in wässriger concentrirter Salzsäure ist; bei — 20° verläuft die Reaction ganz ebenso, auch verbindet sich Arsenchlorür bei — 20° nicht mit Chlor. — Salzsäure, welche, mit etwas Wasser verdünnt, wiederholt und längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt worden war, lieferte bei mehrstündiger Probe im Marsh'schen Apparat einen so geringen Anflug, dass eine Reaction auf Arsen damit nicht auszuführen war.

(Ann. Ch. Pharm. 158, 326)

Ueber die Zersetzung des Phosphorchlorürs durch Wasser. Von K. Kraut. — Tropft man Phosphorchlorür in Eiswasser mit der Vorsicht, dass man die Ablagerung von unversetztem Chlorür am Boden vermeidet, so erhält man eine klare oder höchstens kaum merklich getrübte Flüssigkeit, aus der sich, wenn überhaupt, so doch erst bei mehrtägigem Stehen eine äusserst zarte Phosphorhaut abscheidet. — Tropft man dagegen Phosphorchlorür in siedendes Wasser, so bringt jeder Tropfen Zischen und Feuererscheinung, sowie eine dicke Abscheidung von amorphem Phosphor hervor. Mit mässig warmem Wasser lässt sich die Feuererscheinung vermeiden und doch noch eine erhebliche Ausscheidung von Phosphor bei Temperaturen erhalten, bei welchen die phosphorige Säure sich noch nicht zersetzt. — Wird Phosphorchlorür mit wenig Wasser oder mit etwas phosphoriger Säure destillirt, so scheidet sich Phosphor in rothgelben Tropfen aus, während gleichzeitig gewöhnliche Phosphorsäure entsteht. — Die Reaction kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$5PCl_3 + 12H_2O = 3PH_3O_4 + 2P + 15HCl$$

$$\text{oder } PCl_3 + \underset{\text{phosphorige Säure}}{4PH_3O_3} = 3PH_3O_4 + 2P + 3HCl.$$

Phosphorbromür verhält sich gegen phosphorige Säure ganz wie das Chlorür, nur scheint die Zersetzung bei etwas höherer Temperatur einzutreten. (Ann. Ch. Pharm. 158, 332.)

Ueber die Bildung von Sulfosäuren.

Von Henry E. Armstrong.

(Chem. Soc. J. [2] 9, 173.)

1. *Einwirkung von* $SO_2.OH.Cl$ *auf Brombenzol.* Monobrombenzol (1 Mol.), verdünnt mit Schwefelkohlenstoff, wurde mit dem Chlorid (1 Mol.) gemischt. Eine nicht sehr heftige Reaction trat ein und es entwickelte sich Salzsäure. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und das Product mit Wasser gemischt. Eine braune, halbfeste Masse, die sich abschied, wurde abfiltrirt und die Lösung mit Baryt neutralisirt. Beim Verdampfen lieferte sie gutkrystallisirtes *brombenzolsulfosaures Baryum* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 3H_2O$. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in siedendem aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne, lange, weisse Nadeln ab, die bei 168° schmolzen und *Dibromsulfobenzid* $(C_6H_4Br)_2SO_2$ waren. Die Brombenzolsulfosäure ist das Hauptproduct der Einwirkung.

2. *Einwirkung von* $SO_2.OH.Cl$ *auf Nitrobenzol.* Der Versuch wurde wie der vorige ausgeführt. Die Einwirkung war sehr langsam und erst nach lange fortgesetztem Erwärmen hörte die Entwicklung von Salzsäure auf. Beim Mischen mit Wasser blieb eine kleine Menge einer schwarzen theerigen Masse zurück, die vielleicht Dinitrosulfobenzid enthielt. Aus der sauren Lösung konnte kein reines Baryumsalz erhalten werden. Sie wurde deshalb mit Baryt übersättigt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die Nitrosäure in die leichter zu vereinigende Amidosäure zu verwandeln. Nach Schmitt ist die durch Behandlung von Nitrobenzol mit Schwefelsäure und nachherige Reduction entstehende Amidobenzolsulfosäure, welche mit ½ Molecül Wasser krystallisirt, verschieden von der aus Anilin bereiteten Sulfanilsäure, die mit nur 1 Mol. Wasser krystallisirt. Die vom Verf. erhaltene Amidosulfosäure schien nicht Sulfanilsäure zu sein, sie war dafür viel zu leicht löslich und krystallisirte anders, aber sie enthielt andererseits auch nur 1 Mol. Krystallwasser.

3. *Einwirkung von* $SO_2.OH.Cl$ *auf Nitrophenol.* Die Einwirkung des Chlorids auf die flüchtige, bei 45° schmelzende Modification des Nitrophenols fand sofort unter Entwicklung von viel Salzsäure statt. Das Product, welches nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zurückblieb, war ganz in Wasser löslich. Aus der Lösung wurde die freie Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei entfernt, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Lösung dann mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Nach dem Eindampfen krystallisirten die charakteristischen Nadeln des Di-Kaliumsalzes der Nitrophenolsulfosäure $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}OK\\SO_2OK\end{cases} + 2H_2O$ aus wel-

chem durch Behandeln mit Essigsäure die hellgelben Nadeln des Mono-Kaliumsalzes $C_6H_3(NO_2)OH.SO_3K$ erhalten wurden. — Das Isonitrophenol giebt bei gleicher Behandlung keine Sulfosäure. Einwirkung fand statt, es wurde viel Salzsäure entwickelt, aber auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, welches sich fast vollständig in heissem Wasser löste, allein aus dieser Lösung krystallisirten beim Erkalten die charakteristischen, langen weissen Nadeln von Isonitrophenol wieder aus und das Filtrat davon enthielt nur Schwefelsäure. Sehr wahrscheinlich wird die Sulfosäure gebildet, aber dielbe zersetzt sich mit Wasser wieder in Nitrophenol und Schwefeläure.

4. *Einwirkung von* $SO_2.OH.Cl$ *auf Naphtalin.* Unter den oben beschriebenen Verhältnissen fand heftige Einwirkung unter Salzsäureentwicklung statt. Die Reaction wurde nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs durch Erhitzen während einiger Zeit auf 100° beendigt. Der Rückstand, welcher nach der Behandlung mit Wasser blieb, bestand fast ganz aus Naphtalin. Eine dem Sulfobenzid entsprende Verbindung war nicht in nachweisbarer Menge entstanden. In der wässerigen Lösung war Naphtalinsulfosäure und zwar wahrscheinlich beide isomere Modificationen. — Durch Einwirkung von 2 Molecülen $SO_2.OH.Cl$ auf 1 Mol. Naphtalin wird eine Disulfosäure gebildet.

Die Wirkung des Schwefelsäure-Oxychlorids besteht also im Wesentlichen darin, dass das Chloratom ein Wasserstoffatom aus der Verbindung herausreisst und die Gruppe SO_3H an die Stelle desselben tritt.

Ueber einige Salz-Verbindungen des Rohrzuckers.

Von C. Haughton Gill.

(Chem. Soc. J. [2] 9, 269).

Peligot und Blondeau de Carolles haben eine Verbindung des Rohrzuckers mit Kochsalz beschrieben, deren Existenz später von Mitscherlich und Anderen geläugnet wurde. Als der Verf. die Versuche von Peligot wiederholte und eine Zuckerlösung mit überschüssigem Kochsalz kochte, erhielt er anfänglich auch keine bestimmte Verbindung, aber als der nicht krystallisirbare Syrup einige Monate gestanden hatte, waren darin einige kleine nicht sehr durchsichtige, aber gut ausgebildete Krystalle entstanden, welche nach dem Abpressen die unerwartete Zusammensetzung $2(C_{12}H_{22}O_{11}) + 3NaCl + 4H_2O$ hatten. Darauf hat der Verf. eine Reihe von Versuchen mit Zucker und den Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkalimetalle gemacht und dabei jedesmal 4 Lösungen hergestellt die 1, 2,

3 und 4 Mol. Salz auf 2 Mol. Zucker enthielten. Mit Kaliumsalzen wurden keine bestimmte krzstallisirende Verbindungen erhalten, mit Natriumsalzen erhielt der Verf. die Verbindungen:

$C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. Prismen mit Pyramiden, nur an sehr feuchter Luft zerfliesslich. Verliert das Wasser im trocknen Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber vollständig bei längerem Erwärmen auf 60—70°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Aus der Lösung in heissem 85 proc. Alkohol scheiden sich wasserfreie Krystalle ab, welche 5—10 Proc. Kochsalz enthalten und nach abermaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reine Zuckerkrystalle gaben. Wenn Aether zu der Lösung in nicht mehr als 75 proc. Alkohol gesetzt wird, scheidet sich am Boden des Gefässes eine ölige Schicht ab und in dieser bilden sich wieder bei längerem Stehen dieselben wasserhaltigen Krystalle.

$C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1\frac{1}{2}H_2O$ wurde in kleinen undeutlichen Krystallen aus einer Lösung, die 3NaBr auf $2C_{12}H_{22}O_{11}$ enthielt, nach mehrmonatlichem Stehen erhalten.

$2(C_{12}H_{22}O_{11}) + 3NaJ + 3H_2O$. Die Jodnatrium enthaltenden Lösungen geben mit grosser Leichtigkeit Krystalle und diese haben immer dieselbe Zusammensetzung, in welchem Verhältniss Zucker und Jodnatrium auch in der Lösung enthalten ist. Sie können ohne Zersetzung aus Wasser oder verdünntem Alkohol beliebig oft umkrystallisirt werden und man erhält selbst aus kleinen Flüssigkeitsmengen grosse Krystalle. Aus 70 Cc. der gesättigten Lösung wurden bei freiwilliger Verdunstung Krystalle erhalten, die mehr als einen Zoll lang und ½ Zoll dick waren. Im trocknen Vacuum verliert die Verbindung kein Wasser, aber bei 60° wird sie, ohne zu schmelzen, wasserfrei und kann dann ohne Zersetzung auf 120° erhitzt werden. An sehr feuchter Luft ist sie etwas zerfliesslich, in verdünntem Alkohol ist sie wenig löslich, nahezu absoluter Alkohol zersetzt sie unter Abscheidung von Zucker. Die wässrige Lösung lenkt die Polarisationsebene fast genau so ab, als ob der Zucker in ihr in unverbundenem Zustande enthalten wäre.

Mit Lithium- und Ammoniumsalzen wurden keine bestimmte Verbindungen erhalten.

Untersuchungen über die Aether der Säuren des Arsens.

Von J. M. Crafts.

(Bull. soc. chim. 14, 99)

Der Verf. theilt die schon im Jahre 1867 (diese Zeitschr. N. F. 3, 305) von ihm publicirten Beobachtungen nochmals mit und ergänzt

dieselben. Hinsichtlich des *Arsensäure-Aethyläthers* wird nur noch mitgetheilt, dass derselbe sich mit Wasser, selbst bei Anwendung einer sehr kleinen Menge in Arsensäure und Alkohol zersetzt und keine Aethylarsensäure bildet. Der *Arsensäure-Methyläther* $AsO_4(CH_3)_3$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsensaures Silber bereitet, ist unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destillirbar, die grösste Menge indessen geht bei 213—215° über. Unter einem Druck von 60 Millim. siedet er bei 128—130°. Spec. Gew. bei 14°,5 auf Wasser von 4° bezogen = 1,5591. Er gleicht in allen Eigenschaften dem Aethyläther. Der *Amyläther* zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vacuum theilweise. — Hinsichtlich der Bereitung des *Arsenigsäure-Aethyläthers* empfiehlt der Verf. jetzt im Widerspruch mit seiner früheren Mittheilung als die beste Methode, Arsenchlorür oder -bromür auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken zu lassen. Dabei müsse jedoch beachtet werden, dass das Natriumäthylat auf den gebildeten Aether ebenfalls zersetzend einwirkt und zwar nach der Gleichung

$$As(OC_2H_5)_3 + 3C_2H_5ONa = As(ONa)_3 + 3(C_2H_5)_2O.$$

Aus diesem Grunde ist es unmöglich alles Arsenbromür in den Aether zu verwandeln. Der Verf. empfiehlt desshalb nur so viel Natriumäthyl hinzuzusetzen, als zur Zersetzung von $^3/_4$ des angewandten Bromürs erforderlich ist. Man erhält so ein Gemenge von Arsenigsäure-Aether mit Arsenbromür, welches durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann. Leitet man in die direct erhaltene alkoholische Lösung aber einen Strom von trocknem Ammoniak, so verbindet sich dieses mit dem Arsenbromür zu einer in Alkohol und Aether unlöslichen Verbindung, während es auf den Aether nicht einwirkt. Man filtrirt und destillirt das Lösungsmittel ab. Das Bromür eignet sich zur Darstellung des Aethers besser als das Chlorür, das Jodür giebt keine Spur von Arsenigsäure-Aether. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon früher beschrieben. Der Siedepunct wird jetzt etwas niedriger bei 165—166° angegeben. In Berührung mit Wasser, durch die Feuchtigkeit der Luft und durch wasserhaltigen Alkohol wird er unter Abscheidung von arseniger Säure zersetzt. Bromwasserstoffsäure zersetzt ihn nach der Gleichung

$$As(OC_2H_5)_3 + 3HBr = 3C_2H_5OH + AsBr_3.$$

Das ist der Grund weshalb der Aether sich nicht durch Einwirkung von Arsenbromür auf Alkohol darstellen lässt. — Brom wirkt substituirend darauf ein. Jod ist ohne Einwirkung. Der *Arsenigsäure-Methyläther* $As(O.CH_3)_3$ wird wie der Aethyläther bereitet. Er siedet ohne Zersetzung bei 128—129°. Spec. Gew. bei 9°,6 auf Wasser von 4° bezogen = 1,428. Dampfdichte gefunden 6,006, berechnet 5,818. Der *Arsenigsäure-Amyläther* $As(O.C_5H_{11})_3$, durch Einwirkung von Natriumamylat auf Arsenbromür bereitet, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 288°, unter einem Druck von 60 Millim. unzersetzt bei 193—194°. — Durch Mischen von der Arsenigsäure-Aether mit Arsenbromür erhält man

Flüssigkeiten die nahezu constant sieden, aber doch keine bestimmten Verbindungen sind. Das Bromür siedet bei 220°, der Aethyläther bei 166°, ein Gemenge beider, welches 65,7 Proc. Bromür enthält fast constant bei 183—186°. Noch merkwürdiger verhält sich ein Gemenge des Chlorürs (Siedep. 133°) und des Methyläthers (Siedep. 129°) welches von Ersterem 42,01 Proc. enthält, dieses siedet nämlich, fast constant bei 143—144°, also höher, als jede der beiden Verbindungen. Ein anderes Gemenge von Arsenchlorür und Aethyläther, welches 11,5 Proc. Chlorür enthielt, siedete bei 131—132°.

Einwirkung von Aldehyd auf die beiden primären Harnstoffe.

Von Dr. J. Emerson Reynolds.

(Chem. News 24, 87.)

Reiner Schwefelharnstoff wurde in nahezu wasserfreiem Aldehyd gelöst und die heiss gesättigte Lösung in einer hermetisch verschlossenen Flasche zwei Stunden bei 100° digerirt. Beim Erkalten schied sich kein Schwefelharnstoff ab, aber nach mehreren Tagen setzten sich an den Gefässwänden sphärische, halbkrystallinische Massen ab, dia an Quantität allmälig zunahmen. Die klare Flüssigkeit gab mit Wasser und Alkohol einen reichlichen, weissen Niederschlag, der mit kaltem Alkohol gewaschen und dann durch Lösen in einer grossen Menge von siedendem absolutem Alkohol gereinigt wurde. Aus dieser Lösung schied sich der neue Körper in stärkeähnlichen Körnern aus, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus äusserst kleinen Krystallen bestanden. Die Analyse ergab die Formel $CS\begin{cases}N.C_2H_4\\NH_2\end{cases}$. Er ist nur wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol. In kaltem Wasser ist er so gut wie unlöslich, beim Kochen mit Wasser löst er sich unter Zersetzung in Aldehyd, Schwefelharnstoff und etwas Sulfocyanammonium. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in derselben Weise. Aus der alkoholischen Lösung hat der Verf. eine Platin- und Goldverbindung erhalten, die er indess nicht näher beschreibt.

Gewöhnlicher Harnstoff, nach Wöhler's Methode bereitet, wurde in Aldehyd gelöst und die nahezu gesättigte Lösung in einer zusammengeschmolzenen Flasche swei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Aldhehyd langsam verdunstet. Es blieb eine durchsichtige, breiartige Masse zurück, die nach 24 stündigem Stehen weiss und hart wurde. Sie wurde gepulvert, mit kaltem Alkohol gewaschen und in siedendem aufgelöst. Die filtrirte Lösung schied bei

rascher Abkühlung eine beträchtliche Quantität eines flockigen, unter dem Mikroskop aus kleinen monoklinen Krystallen bestehenden Körpers ab, dessen Analyse die Formel $CO\begin{cases}N.C_2H_4\\NH_2\end{cases}$ ergab. Von diesem Körper wurde ein Platinsalz, aber kein Goldsalz erhalten. Er wird beim Digeriren mit Wasser leicht in Aldehyd und die Zersetzungsproducte des Harnstoffs zersetzt. Versuche, auch die beiden anderen Wasserstoffatome im Harnstoff zu ersetzen, ergaben kein Restultat.[1])

Ueber die Chlorhydrate des Hydroxylamins.

Von W. Lossen.

Das dem Salmiak analog zusammengesetzte Einfach-Chlorhydrat des Hydroxylamins, NH_3O,HCl, ist diese Zeitschr. N. F. 1, 551 beschrieben worden. Ausser demselben bildet das Hydroxylamin noch ein *Halb-Chlorhydrat*, $2NH_3O,HCl$ und ein *Zweidrittel-Chlorhydrat*, $3NH_3O,2HCl$. — Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des Einfachchlorhydrats (1 Mol.) mit einer Lösung von Hydroxylamin (1 Mol.) in absolutem Alkohol, so scheidet sich das Halbchlorhydrat aus, meist in sehr dünnen, breiten, die Flüssigkeit ganz durchwachsenden Krystallblättern, seltener in nadelförmigen Krystallen, manchmal aber auch in öligen Tropfen, die allmälig krystallinisch erstarren. Wenn man das Salz mit absolutem Alkohol, darauf mit absolutem Aether wäscht und dann einen trocknen Luftstrom darüber saugt, so erhält man es schnell rein und trocken. Grössere Krystalle erhält man, wenn man das Salz in möglichst wenig sehr mässig erwärmtem Wasser auflöst; beim Erkalten der Lösung oder beim Verdunsten über Schwefelsäure scheiden sich lange, anscheinend rhombische Prismen, combinirt mit Makro- und Brachypinakoid und Makrodoma, aus. Da aber die Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin abgiebt, so bestehen nur die ersten Krystallisationen aus reinem Halbchlorhydrat, später krystallisirt Zweidrittelchlorhydrat aus. Letzteres erhält man auch, wenn man die Mutterlauge von dem, wie oben angegeben, dargestellten Halbchlorhydrat bei sehr mässiger Wärme eindampft und dann nochmals mit absolutem Alkohol versetzt; es scheidet sich dann in vorzugsweise prismatisch ausgebildeten Krystallen aus. Am einfachsten wird das Zweidrittelchlorhydrat dargestellt durch gleichzeitiges Auflösen von NH_3O,HCl und $2NH_3O,HCl$ in möglichst wenig sehr mässig erwärm-

---

1) Es scheint dem Verf. unbekannt zu sein, dass diese Verbindung bereits von Schiff (Ann. Ch. Pharm. 151, 206) dargestellt und genau untersucht ist. F.

tem Wasser. Aus dieser Lösung krystallisirt das Salz in oft sehr grossen, flächenreichen, anscheinend rhombischen Krystallen, an welchen vorherrschend Pyramide, Prisma und Endfläche ausgebildet sind. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung des Zweidrittelchlorhydrats, welche beim Verdunsten dieses Salz auskrystallisiren lässt, scheiden sich auf vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol Krystalle des Halbchlorhydrats ab; diese Beobachtung steht mit der oben gemachten, dass vorsichtig eingedampfte Lösungen von Halbchlorhydrat auf Zusatz von Alkohol Zweidrittelchlorhydrat ausscheiden, in scheinbarem Widerspruch; man kann aber solche Lösungen nicht als Lösungen von reinem Zweidrittelchlorhydrat betrachten, vielmehr mit ziemlicher Gewissheit die gleichzeitige Gegenwart von Einfachchlorhydrat in denselben annehmen; denn beim Eindampfen ihrer Lösungen bei Wasserbadhitze geben sowohl $2NH_3O,HCl$, als $3NH_3O,2HCl$ in NH_3O,HCl über.

Das Halbchlorhydrat und das Zweidrittelchlorhydrat zerfliessen an feuchter Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Bei einmonatlichem Liegen über Schwefelsäure verlieren sie nicht wesentlich an Gewicht; bei höherer Temperatur schmelzen sie — das Halbchlorhydrat bei circa 85°, das Zweidrittelchlorhydrat bei circa 95° — zu einer beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, die aber stets schaumig getrübt ist, weil mit dem Schmelzen Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt. Erhält man die Salze eben im Schmelzen, so ist die Gasentwicklung sehr langsam; bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur tritt stürmische Zersetzung ein; die Zersetzungsproducte sind unzweifelhaft die nämlichen wie diejenigen des Hydroxylamins und des Einfachchlorhydrats. — Die chemischen Reactionen von Halb- oder Zweidrittelchlorhydratlösung sind vielfach übereinstimmend mit denjenigen des freien Hydroxylamins, werden aber selbstverständlich unter Umständen durch die gleichzeitig in den Verbindungen enthaltene Salzsäure modificirt. Aus Eisenchloridlösungen wird, gerade wie durch Lösungen der freien Base, Eisenoxydhydrat abgeschieden; Quecksilberchlorid-, Chromsäure- und Silbernitratlösung werden reducirt, letztere unter gleichzeitiger Ausfällung von Chlorsilber. In einer Lösung von Kupfersulfat bringt Zweidrittelchlorhydratlösung momentan einen grünen Niederschlag hervor, welcher sich beim Umschütteln sofort wieder löst; die entstehende dunkelblaue Lösung entfärbt sich bald und setzt gleichzeitig Kupferchlorür ab. Kupfersulfat und Halbchlorhydratlösung geben die nämliche Reaction, nur löst sich der anfangs entstehende grüne Niederschlag schwieriger wieder auf, oder er verwandelt sich auch allmälig in Kupferchlorür, ohne sich vorher gelöst zu haben. — Erhitzt man Halb- oder Zweidrittelchlorhydratlösung mit Platinchlorid, so wird letzteres unter Gasentwicklung entfärbt; bei genügender Concentration krystallisiren aus der erkalteten Lösung farblose Nadeln von der Zusammensetzung $4NH_3O, PtCl_2$. Dieses Salz, das erste Salz einer vom Hydroxylamin derivirenden Platinbase, löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alko-

hol, zersetzt sich stürmisch beim Erhitzen; durch Silbernitrat wird nicht direct der ganze Chlorgehalt ausgefällt. Man wird dieses Salz wohl auch aus Platinchlorür und Hydroxylamin erhalten können.[1])

Heidelberg, 5. October 1871.

Ueber die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums.

Von L. Troost und P. Hautefeuille.

(Compt. rend. 73, 443.)

Als die Verf. die Oxydation des Siliciums auf Kosten des Kohlenoxyds studirten, beobachteten sie, dass Kieselsäure in faserigen Büscheln, welche sich dabei bildet, zuweilen das geschmolzene Silicium mit einem sehr leichten Filz bedeckt, der sich unter gewissen Bedingungen mehrere Centimeter weit von der Stelle der Röhre, wo das Silicium liegt, erstreckt. Bei näherer Untersuchung nach der Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung zeigte es sich, dass um einen von dem Silicium entfernten Absatz von Kieselsäure zu erhalten, Spuren von Fluorür oder Chlorür unumgänglich nothwendig waren. Die Verf. haben darauf succesive Versuche mit Fluor- und Chlorsilicium angestellt. Das Silicium wurde in eine Porzellanröhre gebracht, die an der Seite, wo die Gase austraten, mit einem Sehloch aus Parallelgläsern versehen war, so dass man den Augenblick wo das Silicium schmolz und alle Erscheinungen darin beobachten konnte. Als das Silicium im Wasserstoffstrom geschmolsen war, liess man mit dem Wasserstoff eine Blase Fluorsilicium eintreten. Sobald dieses über das geschmolzene Silicium strich, bildete sich ein dicker Rauch, welcher sich als ein feiner röthlicher Staub absetzte. Eine grössere Menge Fluorsilicium erzeugte eine so intensive Wolke, dass das Innere der Röhre ganz aufhörte Licht auszustrahlen und dass das Gas eine grosse Menge einer dem Kienruss ähnlichen Substanz mit sich fortführte. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich so oft man Fluorsilicium eintreten lässt. Ein langsamer Strom von Fluorsilicium giebt eine leichte Wolke die den Glanz der weissglühenden Röhre nicht verhüllt, aber

---

1) Lösungen, welche neben Platinchlorid Hydroxylamineinfachchlorhydrat enthalten, — wie man sie bei Darstellung des letzteren Salzes nach Entfernung des Salmiaks durch Platinchlorid erhält — setzen beim Eindampfen häufig neben Platinsalmiak ein in citrongelben Blättchen krystallisirendes, schwer lösliches Salz $2NH_3,PtCl_4$, seltener ein in dunkler gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz $2NH_3,PtCl_2$ ab, die mit den bereits bekannten Salzen von der nämlichen Zusammensetzung (cfr. Gmelin's Handb. 5. Aufl., Bd. 3, p. 738 u. 751) identisch zu sein scheinen.

man sieht sich rasch einen Ring in dem kälteren Theil der Röhre bilden; dieser wird rasch enger und wenn man die Operation eine Stunde fortsetzt, sieht man den hintersten Theil der Röhre nur noch durch eine runde nur wenige Millimeter weite Oeffnung. Der braune Rauch, welcher sich im raschen Strom bildet ist amorphes Silicium, der bei langsamem Strom gebildete Ring besteht aus einem Gewebe von Siliciumkrystallen, von denen einige messbar und sehr glänzend sind. Nach diesem Versuche verhält sich das Silicium im Fluorsilicium, als ob es flüchtig wäre. Man kann also krystallisirtes Silicium erhalten ohne Anwendung von metallischen Lösungsmitteln und man kann selbst das Silicium aus einer seiner Verbindungen isoliren, ohne zu den gewöhnlichen Methoden seine Zuflucht zu nehmen; man braucht nur den eben beschriebenen Versuch zu wiederholen und das Silicium durch Kohle zu ersetzen. Der letztere Versuch lässt sich sehr schön auf folgende Weise ausführen. Wenn man den electrischen Flammenbogen, durch eine Säule von 50 Elementen zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Fluorsilicium erzeugt, so wird der Flammenbogen die Basis einer russenden Flamme, deren äussere glänzende Umhüllung von fein vertheiltem und glühendem Silicium gebildet wird, welches sobald es sich soweit abkühlt, dass es nicht mehr leuchtet den Russ der Flamme bildet, und durch die heissen Gase fortgerissen, sich an den Gefässwänden absetzt. Das Licht, welches die Flamme ausstrahlt ist violett und sehr intensiv, wenn die Distanz der Kohlenspitzen so gross wie möglich ist. Wendet man anstatt einer kräftigen Säule einen Inductionsapparat an, so erzeugt der zwischen Kohlenstäben in einer Atmosphäre von Fluorsilicium überspringende Funken keine bemerkbare Flamme, aber doch bildet sich nach einiger Zeit ein Absatz von Silicium. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Kohlenspitzen durch Spitzen aus geschmolzenem Silicium ersetzt. Bei diesem letzteren Versuch beobachtet man die Bildung einer weissen flüchtigen Substanz, die ein Subfluorür ist und dieselben charakteristischen Eigenschaften als das gleich näher zu besprechende Subchlorür besitzt. — Die Resultate der Versuche mit dem electrischen Funken sind einfacher als der in der Porzellanröhre, weil bei ihnen keine Bildung von Kieselsäure stattfindet, die man in Röhren nicht vermeiden kann, weil es unmöglich ist, den Eintritt von Kohlenoxyd in eine mehr oder weniger poröse Röhre bei dieser Temperatur zu verhindern.

Bei Anwendung von Chlorsilicium anstatt des Fluorürs beobachtet man dieselben Erscheinungen und man kann auch hier ganz willkürlich das Silicium in amorphem oder krystallisirtem Zustand erhalten, die Wegführung des Siliciums erfolgt sogar rascher. In weniger als einer Stunde waren 5 Grm. Silicium von der Mitte einer Röhre nach einem nicht mehr erhitzten Theil derselben fortgeführt. Eine sehr kleine Menge von Chlorsilicium genügt, um diese scheinbare Verflüchtigung hervorzubringen. Wenn der Strom sehr langsam ist oder wenn man das Chlorsilicium gar nicht erneuert, so genügt die durch geringe Temperaturvariationen in den verschiedenen Theilen der Röhre be-

wirkte Ortsveränderung des Chlorürs, dass mit der Zeit das ganze Silicium den erhitzten Röhrentheil verlässt. Das so fortgeführte Silicium verstopft die Röhre an beiden Seiten in einer Länge von ungefähr 2 Centimeter. Die durch die verfilzten Krystalle gebildeten Abscheidungen sind dann für die Gase nahezu undurchdringlich, der Bruch derselben ist compact und fein krystallinisch.

Die Fortführung des Siliciums beruht, wie man sieht, darauf, dass die Gase in dem sehr stark-erhitzten Theil der Röhre einen Ueberschuss an Silicium enthalten, den sie bei der Abkühlung wieder in der ursprünglichen Form abscheiden, das Silicium muss also mit dem Fluor- oder Chlorsilicium bis jetzt nicht bekannte Verbindungen eingehen, Verbindungen welche die merkwürdige Eigenschaft besitzen sich erst oberhalb der Temperatur, bei welcher sie zersetzt werden, zu bilden. Sehr beständig bei Weissglühhitze, sehr beständig bei gewöhnlicher Temperatur haben sie nur bei Rothglühhitze Dissociations-Tension. Die Zersetzung des Subfluorürs ist eine vollständige, wenn die Temperatur sich langsam erniedrigt. Eine rasche Abkühlung, wie sie bei den Versuchen mit dem electrischen Funken stattfindet, ist erforderlich, um dasselbe zu isoliren. Das Subchlorür lässt sich leichter erhalten. Man braucht nur über geschmolzenes Silicium einen Strom von Chlorsilicium so rasch zu leiten, dass das Silicium sich amorph abscheidet, dann entgeht ein grosser Theil des Subchlorürs der Zersetzung. Die Verf. haben genug davon sammeln können, um es näher zu studiren.

Notiz über ein Subchlorür des Siliciums.

Von C. Friedel.

(Compt. rend. 73, 497.)

Die vorstehende Arbeit von Troost und Hautefeuille veranlasst den Verf. einige Beobachtungen über die Bildung eines Siliciumsubchlorürs auf ganz andere Weise mitzutheilen. Durch Erhitzen von Siliciumjodür SiJ_4 mit Silber hat der Verf. in Gemeinschaft mit Ladenburg ein Hexajodür Si_2J_6 erhalten, welches nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und sich bei der Destillation in Tetrajodür und ein festes Subjodür spaltet. Es gelang dasselbe in eine Aethylverbindung zu verwandeln, deren Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $Si_2(C_2H_5)_6$ entsprechen. Wird das Hexajodür mit Quecksilberchlorid erhitzt, so tritt eine heftige Reaction ein und es destillirt ein Product, welches ausser dem Tetrachlorür ein anderes, viel weniger flüchtiges in Kalilauge unter Wasserstoff-Entwicklung lösliches Chlorür enthält. Nach seiner Bildungsweise scheint dieses das Chlorür Si_2Cl_6

zu sein. Der Verf. bemerkt ferner, dass er und Ladenburg bei ihren Arbeiten eine Anzahl von Thatsachen beobachtet haben, die in vollständiger Uebereinstimmung mit der von Troost und Hautefeuille beschriebenen stehen, so z. B. hatten sie die Absicht Silicium und Wasserstoff direct zu vereinigen auf ähnliche Weise, wie Berthelot das Acetylen darstellte, mit Hülfe des electrischen Flammenbogens. Der Versuch war vergeblich und das kann nicht Wunder nehmen, denn seitdem hat der Verf. gefunden, dass der electrische Funken den Siliciumwasserstoff vollständig zersetzt, Bei diesem Versuch schmelzen die Siliciumpole, wenn sie einander zu sehr genähert wurden, an ihren Spitzen und hedecken sich ausserdem mit einem braunen Pulver von amorphen Silicium. Der Verf. schrieb dieses einer Verflüchtigung von Silicium zu, aber es war keine so grosse Sorgfalt auf die Reinigung des Wasserstoffs verwandt, dass mit Sicherheit behauptet werden kann, es sei keine Spur von Chlor vorhanden gewesen. Möglicher Weise kann aber auch der Wasserstoff in ähnlicher Weise interveniren und eine Verbindung bilden, die sich bei Temperaturveränderung wieder zersetzt.

Ueber die Subchlorüre und Oxychlorüre des Siliciums.

Von L. Troost und P. Hautefeuille.

(Compt. rend. 73, 563.)

1. *Bereitung der Subchlorüre des Siliciums.* Wenn man Chlorsilicium über geschmolzenes Silicium in einer Porzellanröhre bei einer Temperatur, die nur wenig unterhalb der Erweichungstemperatur des Porzellans liegt, in sehr raschem Strom leitet, so erhält man ausser abgeschiedenem Silicium eine Flüssigkeit, die ausser dem Chlorid eine kleine Menge von Subchlorüren enthält. Da von letzteren bei einmaligem Ueberleiten nur wenig entsteht, war der Apparat so eingerichtet, dass dasselbe Chlorsilicium mehrmals das Silicium passiren konnte. Die Porzellanröhre war an beiden Seiten mit Recipienten versehen, die abwechselnd erhitzt und abgekühlt wurden. Jeder dieser Recipienten war ausserdem mit einer langen verticalen in Quecksilber eingetauchten Röhre verbunden, um jeden Druck im Innern der Röhre und den Eintritt der Luft zu verhindern. Letztere muss sehr sorgfältig abgehalten werden, weil sich sonst Oxychlorüre bilden, deren Trennung von den Subchlorüren ausserordentlich schwierig ist. Bessere Ausbeute erhielten die Verf. bei Anwendung der von Deville beschriebenen heissen und kalten Röhre. Aus dem Producte lässt sich

das bei 59° siedende Chlorsilicium sehr leicht entfernen, aber die Trennung der anderen Verbindungen erfordert eine sehr oft wiederholte fractionirte Destallation oder die Anwendung geeigneter Reagentien. So gelangt man endlich dazu ein Protochlorür und ein Sesquichlorür zu isoliren.

2. *Eigenschaften des Siliciumsesquichlorürs.* Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,58 spec. Gew. bei 0°. Erstarrt bei — 14° zu grossen, der Borsäure ähnlichen Krystallblättern. Siedepunct 146—148°. Dampfdichte bei 239°,4 = 9,7 entsprechend der Formel Si_2Cl_6. Beim starken Erhitzen an der Luft entzündet sich der Dampf freiwillig. In verschlossenen Gefässen fängt es bei 350° an, sich langsam zu zersetzen, jedoch ist die Dissociationstension bei dieser Temperatur noch sehr gering, sie wächst aber rasch und gegen 440° beträgt die Quantität des zersetzten Productes nach 24 Stunden ungefähr $^9/_{10}$, dann bleibt sie constant. Bei 800° ist die Zersetzung nahezu vollständig. Die Verbindung ist also nur unter 350° und über 1000° ungefähr beständig. Die Zusammensetzung enspricht der des Hexajodürs von Friedel und Ladenburg. Bei Gegenwart von Ammoniak zersetzt es das Wasser in der Kälte unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff. Mit reinem Wasser giebt es bei 0° dasselbe Sesquioxydhydrat, welches Fr. und L. aus dem Jodür erhielten. Dasselbe reducirt in der Kälte sehr rasch übermangansaures Kalium und langsam die Chromsäure, es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Lösungen von Goldchlorid und seleniger Säure nicht ein. Gewaschen und im Vacuum getrocknet hält es nur Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure zurück, wenn man es mit den concentrirten Säuren in Berührung gebracht hat, aber Salpetersäure hält es sehr energisch zurück und giebt diese erst ab beim Erhitzen auf eine Temperatur, die derjenigen nahe liegt, bei welcher es sich unter Erglühen in Kieselsäure verwandelt.

3. *Silicium-Protochlorür.* Dieses ist eine Flüssigkeit, die mit dem Sesquichlorür gemengt ist, besonders dann wenn die Bildung des letzteren Körpers begleitet ist von den der Oxychloride mit hohem Moleculargewicht. Es entsteht nicht durch Zersetzung des Sesquichlorürs bei Temperaturen von 250, 350 oder 440°. Siedepunct und Dampfdichte sind sehr schwer zu bestimmen, weil es energisch kleine Mengen von Oxychlorür zurückhält. Sein Dampf entzündet sich in Berührung mit Luft schon unterhalb der Glühhitze. Es zersetzt das Wasser bei Gegenwart von Ammoniak und entwickelt dabei mehr Wasserstoff als das Sesquichlorür. Mit Wasser von 0° giebt es ein Oxydhydrat, welches nicht allein übermangansaures Kalium und Chromsäure reducirt, sondern auch aus Goldchloridlösung metallisches Gold und aus einer Lösung von seleniger Säure Selen abscheidet. Ausserdem scheint es sich starken Säuren gegenüber, wie eine Base zu verhalten.

4. *Subfluorür.* Wird am besten wie das Subchlorür bei Anwendung der heissen und kalten Röhre erhalten und bildet einen sehr fein

zertheilten weissen Staub. Zersetzt das Wasser bei Gegenwart von Ammoniak unter Wasserstoff-Entwicklung. Giebt mit Wasser von 0° ein Oxydhydrat, welches die Eigenschaften des aus dem Sesquichlorür erhaltenen besitzt. Es ist demnach sehr wahrscheinlich ein Sesquifluorür Si_2Fl_6.

5. *Bildung und Darstellung der Siliciumoxychloride.* Bei ihren ersten Versuchen über die scheinbare Verflüchtigung des Siliciums haben die Verf. constant die Bildung des Oxychlorids Si_2OCl_6 von Friedel und Ladenburg neben anderen weniger flüchtigen Oxychloriden beobachtet. Wenn man den Zutritt der Luft sehr sorgfältig abhält, bilden sich indess fast gar keine Oxychloride, andererseits haben directe Versuche gezeigt, dass bei der Einwirkung von reinem Sauerstoff auf die Chlorüre und das bekannte Oxychlorid die Ersetzung des Chlors durch Sauerstoff in vielen Fällen mit ausserordentlicher Leichtigkeit erfolgt.[1] Schon das Studium der Wirkung des Inductionsfunkens auf ein Gemenge des Chlorids oder Oxychlorids mit Sauerstoff zeigte die Existenz mehrerer neuer Körper, die die Verf. darauf auf vortheilhaftere Weise darzustellen suchten. Wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Dampf des Oxychlorids $SiOCl_6$ durch eine mit Porzellanstücken angefüllte, im Gasverbrennungsofen erhitzte Glasröhre leitet und es so einrichtet, dass das Gasgemenge ohne merklichen Verlust mehrmals die Röhre durchstreichen kann, so erhält man eine Flüssigkeit, die ausser dem bekannten Oxychlorid eine ganze Reihe von Oxychloriden enthält, mit deren Studium die Verf. noch beschäftigt sind und von denen sie jetzt nur die Zusammensetzung und die hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften beschreiben wollen.

Das erste neue Oxychlorid ist eine leicht bewegliche, bei 152 bis 154° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Si_4O_3Cl_{10}$.[2]

Das Product, welches nahezu constant bei 200° siedet, ist ein zweites, farbloses flüssiges Oxychlorid von der Formel $Si_2O_2Cl_4$ oder einem Multiplum davon. Die Dampfdichte wurde bei 440° = 15,5 gefunden, wodurch die Formel $Si_4O_4Cl_8$ wahrscheinlich wird, die eine Dampfdichte von 15,9 verlangt. Diese Verbindung giebt interessante Zersetzungsproducte namentlich mit Alkohol und Ammoniakgas.

Ein drittes Oxychlorid ist eine bei ungefähr 300° siedende Flüssigkeit, deren procentische Zusammensetzung der Formel $Si_2O_3Cl_2$

---

1) Friedel und Ladenburg glauben, dass bei der Bildung des Oxychlorids Si_2OCl_6 der Sauerstoff aus dem Feldspath stamme. Der Verf. glaubt, dass Nichts zu dieser Annahme nöthigt, da der freie Sauerstoff für sich schon die Bildung von Oxychloriden veranlassen kann.

2) Die Verf. schreiben alle Formeln mit alten Atomgewichten und deshalb diese $Si_4O_3Cl_5$. Sie bemerken aber, dass die bei 440° bestimmte Dampfdichte, eine der theoretischen so nahe liegende Zahl ergab, dass die von ihnen gegebene Formel sicher 4 Vol. Dampf entspricht. Die Verbindung mit dem doppelten Moleculargewicht geschrieben, würde dann eine abnorme Dampfdichte haben. F.



entspricht. Die Dampfdichte, welche bei 440° = 31,2 gefunden wurde, macht es wahrscheinlich, dass diese Formel vervierfacht werden muss. Die Formel $Si_8O_{10}Cl_{12}$ verlangt eine Dichte von 28,2. Die Differenz ist auf eine Verunreinigung mit der folgenden Verbindung zurückzuführen.

Ein viertes Oxychlorid bildet eine ölige Flüssigkeit, die unter 0° breiartig wird. Es siedet über 400°. Seine procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $Si_2O_3Cl_2$ oder einem Multiplum davon. Die Dampfdichte konnte noch nicht bestimmt werden.

Endlich haben die Verf. auch noch ein festes, bei 440° noch nicht schmelzendes Oxychlorid erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $Si_4O_7Cl_2$ entspricht. Es ist löslich in den flüssigen Oxychloriden und diese Lösung wird opalartig, wenn man sie durch Destillation concentrirt.

Oxychloride von Bor, Titan und Zirkonium. Auf dieselbe Weise, durch dierecte Einwirkung von Sauerstoff auf die Chloride haben die Verf. mehrere Oxychloride der genannten Elemente erhalten. Das *Zirkon-Oxychlorür* welches sich unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen am leichtesten bildet, ist ein fester, flüchtiger Körper, dessen procentische Zusammensetzung der Formel Zr_2OCl_6 entspricht. Unter den Titanverbindungen bildet sich am leichtesten ein festes Oxychlorid $Ti_2O_3Cl_2$.

Ueber krystallisirtes Aconitin.

Von H. Duquesnel.

(Compt. rend. 73, 207.)

Um das krystallisirte Alkaloïd darzustellen wird die gepulverte Wurzel von Aconitum Napellus mit sehr conc. Alkohol unter Zusatz von 1/100 Weinsäure ausgezogen und aus der Lösung unter Abschluss der Luft bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur der Albohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung, welche weinsaures Aconitin enthält, wird um fremde Körper zu entfernen, zuerst mit Aether geschüttelt, dann das Alkaloïd durch saures kohlensaures Alkali in Freiheit gesetzt und durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der mit Petroleumäther vermischten ätherischen Lösungen krystallisirt das Alkoloïd in farblosen rhombischen oder hexagonalen Tafeln. Die Analyse ergab die Formel $C_{27}H_{40}NO_{10}$.[1]) Bei 100° erleidet die Base und ihre Salze bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser keine Veränderung.

1) Im Original steht die Formel $C_{54}H_{40}NO_2$, aber die gleich darauf fol-

Unter 100°, in Berührung mit Luft und in ihrer eigenen Extractlösung verschwindet sie nach kurzer Zeit theilweise oder ganz. Sie scheint zu den Glycosiden zu gehören. In Wasser ist die freie Base selbst bei 100° fast unlöslich, in Säuren leicht löslich. Sie ist nicht flüchtig, bei 130° zersetzt sie sich. Aus einer Salzlösung wird sie als ein amorphes, sehr leichtes, weisses Pulver gefällt. In diesem Zustande enthält sie Wasser, welches sie ohne Aenderung ihres Aussehens bei 100° verliert. Sie ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform, unlöslich in Glycerin und leichtem und schwerem Petroleum. Sie lenkt die Polarisationsebene nach links ab, ist schwach alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, von denen die meisten krystallisiren. Namentlich das salpetersaure Salz ist dadurch ausgezeichnet, dass es sich leicht in grossen Krystallen erhalten lässt. In Kohlensäure haltigem Wasser löst sich die Base leicht, scheidet sich aber krystallinisch wieder ab, wenn die Kohlensäure aus der Flüssigkeit freiwillig entweicht. Phosphorsäure, Gerbsäure, Jod in Jodkalium und Kaliumquecksilberjodid sind sehr empfindliche Reagentien auf Aconitin, aber um dasselbe scharf zu erkennen, muss man zu physiologischen Versuchen seine Zuflucht nehmen. Die kleinste Menge dieses Alkaloïds oder eines seiner Salze bewirkt auf der Zunge nach wenigen Minuten ein sehr charakteristisches Jucken und Prickeln ähnlich wie das, welches die Pyrethrum-Wurzel bewirkt. Es ist eines der stärksten Gifte des Pflanzenreichs.

Ueber einen neuen, flüchtigen, zuckerartigen Körper aus dem Kautschuck von Borneo.

Von Aimé Girard.

(Compt. rend. 73, 426.)

Nachdem der Verf. im Gabon-Kautschuck den Dambonit aufgefunden hatte (diese Zeitschr. N. F. 5, 66) suchte er diesen Körper in anderen Kautschukarten. Alle enthalten sie in ihrer Masse eine salzige und zuckerige Flüssigkeit, die man leicht gewinnen kann, wenn das Kautschuk die Reinigungs-Cylinder passirt. In keiner dieser Kautschuckarten wurde Dambonit gefunden, aber mehrere von ihnen lieferten neue zuckerartige Substanzen. Eine solche aus dem Kautschuck von Borneo erhaltene nennt der Verf. *Bornesit.* Er ist schwer zu gewinnen, aber wenn er einmal durch geeignete Behand-

---

gende procentische Zusammensetzung zeigt, dass alte Atomgewichte benutzt sind und es statt O_2, O_{20} heissen muss. F.

lung gereinigt ist bildet er durchsichtige vierseitige, rhombinche Prismen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, wenig in concentrirtem Alkohol. Um ihn sehr rein zu erhalten, braucht man ihn desshalb nur in sehr wenig siedendem Wasser zu lösen und zu dieser Lösung eine grosse Menge siedenden 95 grädigen Alkohols zu setzen. Er schmilzt bei 175° ohne Veränderung und erstarrt wieder krystallinisch. Bei 205° sublimirt er, wie der Dambonit, erleidet dabei aber geringe Zersetzung. Er ist nicht gährungsfähig und reducirt alkalische Kupferlösung nicht, erlangt aber diese Eigenschaft, wenn er mit schwach angesäuertem Wasser einige Augenblicke gekocht wird. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte. Beim Behandeln mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure verwandelt er sich in eine Nitroverbindung, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, daraus krystallisirt, bei 30—35° schmilzt und durch Stoss heftig detonirt.

Die Zusammensetzung des Bornesits entspricht der Formel $C_7H_{14}O_6$. Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen auf 120° spaltet er sich in Jodmethyl und Dambose. Die so erhaltene Dambose erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit der aus Dambonit. Die Verschiedenheit des Bornesits vom Dambonit zeigt sich besonders in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht. Der Dambonit und ebenso die daraus entstehende Dambose sind vollständig ohne Wirkung darauf, der Bornesit aber lenkt die Polarisationsebene ziemlich beträchtlich nach rechts ab. Sein Drehungsvermögen ist für Natriumlicht und eine Länge von 10 Centim. = 32° (das Drehungsvermögen des Rohrzuckers unter denselben Verhältnissen wurde von Cornu = 66°,4 gefunden), die Dambose aus Bornesit ist aber gleichfalls inactiv.

Ueber die Oxypikrinsäure (Styphninsäure).

Von Dr. J. Schreder.

(Ann. Ch. Ph. 158, 244.)

Verf. hat sich durch vergleichende Versuche überzeugt, dass die *Styphninsäure* (— aus Sapanholzextract bereitet —) vollständig identisch ist mit *Trinitroresorcin*. Der Körper kann durch Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung in grossen schwefelgelben Krystallen erhalten werden, die nach Dittscheiner's Messungen hexagonal sind, und zwar Combinationen von sechsseitiger Piramide, sechsseitigem Prisma und Endfläche. —

Triamidoresorcin. Beim Erwärmen von Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure erfolgt eine stürmische Reaction, aus der eine dickliche,

meist dunkelrothe Flüssigkeit resultirt; ist die Flüssigkeit grünbraun, so muss die Behandlung mit Zinn und Salzsäure wiederholt werden, bis sie roth wird. Beim Erkalten krystallisiren dann entweder von selbst oder auf Zusatz von concentrirter Salzsäure feine Prismen aus, die nach dem Abtropfen durch Ausbreiten auf porösen Thonplatten von der sauren Lauge befreit werden, zur Reinigung in möglichst wenig Wasser zu lösen und aus dieser Lösung wieder durch concentirte Salzsäure auszufällen sind, und schliesslich wieder auf Thonplatten getrocknet, dann mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Die Zusammensetzung, $C_6H(OH)_2(NH_2)_3.3HCl + SnCl_2 + H_2O$, entspricht einer *Verbindung von salzsaurem Triamidoresocrin mit Zinnchlorür.* Dieselbe ist farblos, in breiiger Form atlasglänzend, zersetzt sich trocken schon im Wasserbad und oxydirt sich in wässriger Lösung äusserst rasch an der Luft unter Rothfärbung. Das *salzsaure Triamidoresorcin,* $C_6H(OH)_2(NH_2)_3.3HCl + H_2O$, erhält man aus dem Zinndoppelsalz durch Aufällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt in grossen, gelblichen Krystallen oder in drusenförmig vereinigten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wird aus einigermassen concentrirten Lösungen durch Zusatz von Salzsäure gefällt, färbt sich an der Luft bald roth, zersetzt sich trocken wie gelöst schon bei 100° wobei es zuerst roth, dann braun wird. Ammoniaksalz bewirkt zuerst eine gelbliche schnell ins Braune und Grüne übergehende Färbung, bald darauf Ausscheidung von feinen, grau-grünen, metallisch glänzenden Nadeln, welche das unten beschriebene Amidodiimidoresorcin sind. Mit Aetzkali entsteht in der wässerigen Lösung eine aus dem Röthlichgelben bei Berührung mit der Luft schnell ins dunkel Königblaue übergehende Färbung. Auch wenn eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung über Quecksilber mit Ammoniak zusammengebracht wird, färbt sie sich bald und wird zuletzt fast undurchsichtig blau.

Amidodiimidoresorcin entsteht aus dem Triamidoresorcin durch Oxydation vermittelst Eisenchlorids oder des Sauerstoffs der Luft. Eine Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin wird durch Eisenchlorid dunkel-kirschroth und scheidet entweder sofort oder auf Zusatz von Salzsäure dunkelrothe, metallisch blau glänzende Nadeln aus. Einfacher noch erhält man denselben Körper, wenn man durch eine Lösung des salzsaurens Triamidoresorcin so lange Luft saugt, bis sie ganz dunkelroth geworden ist; die Menge der ausgeschiedenen Nadeln vermehrt sich nach Zusatz von Salzsäure. Der Körper ist *salzsaures*

Amidodiimidoresorcin $C_6H_8N_3Cl = C_6H\begin{cases}(OH)_2\\ NH\\ NH\end{cases}\!\!> \\ NH_2.HCl.$ Das Salz ist in

kaltem Wasser nicht allzu löslich, wird aber beim Eindampfen einer solchen Lösung grösstentheils unter Ausscheidung einer braunen Substanz zersetzt. Beim Verdunsten der kalt bereiteten Lösung im Vacuum krystallisirt es in prachtvollen 5—6 Mm. langen schmalen

Nadeln. Die rothe Farbe der Lösung wird durch Aetzkali dunkel Königsblau. — Tröpfelt man zu dem mit Wasser zum Brei angerührten salzsauren Amidodiimidoresorcin Ammoniak, so verwandelt sich dasselbe sofort in das freie *Amidodiimidoresorcin*, $C_6H\begin{cases}(OH)_2\\NH\\NH\\NH_2\end{cases}$ (NH>NH) $+ H_2O$.
Letzteres besitzt besonders in aufgeschlemmtem Zustand dunkelgrünen Metallglanz, löst sich kaum in Wasser, gar nicht in Alkohol und Aether, aber leicht und mit prachtvoll blauer Farbe in verdünnter Kalilauge. Nach dem Trocknen erscheint es als Haufwerk verfilzter Nadeln, welche bei 100° noch an Gewicht abnehmen und dabei dunkelblau und glanzlos werden. — Das dem salzsauren Amidodiimidoresorcin entsprechende Derivat des Phenols ist von Heinzel (J. f. prakt. Chem. 100, 216) beschrieben.

Man kann, wie es scheint, nach dem Auftreten der Styphninsäure bei der Behandlung irgend einer Substanz mit Salpetersäure auf die mögliche Entstehung des Resorcins aus derselben einen Schluss ziehen. Verf. hat gefunden, dass das Sapomholzextract, welches mit Salpetersäure Styphninsäure liefert, mit Aetzkali reichliche Mengen von Resorcin giebt daneben aber eine durch Blei fällbare, gut krystallisirende Verbindung, welche selbst in Spuren Eisenchlorid intensiv roth färbt.

Ueber ein isomeres Chlornitrophenol.

Von Aug. Faust.

Phenol und Schwefelsäure wurden zu gleichen Gewichtstheilen gemischt, einige Stunden im Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser zum dünnen Syrup verdünnt, mit Chlorgas gesättigt und darauf in Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht eingetragen. Das so erhaltene Gemenge von Chlornitrophenolen wurden in Kaliumsalze verwandelt und diese durch Krystallisation getrennt.

Ich hoffte, wenn sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol drei isomere Sulphophenole bildeten, jetzt drei isomere Dichlornitrophenole zu finden. Ich fand aber nur zwei isomere Dichlornitrophenole; das eine war das von Fischer beschriebene, das andere das von Seifert zuerst dargestellte (diese Zeitschr. N. F. 4, 386; 5, 449); letzteres trat nur in geringer Menge auf. Dann fand ich noch das früher von mir und Saame (diese Zeitschr. N. F. 5, 450) beschriebene Dinitrochlorphenol mit dem Schmelzpunct 111°. Dieses Dinitrochlorphenol trat hier in grosser Menge auf. Ich will noch anführen, dass ich dieses Dinitrochlorphenol ferner durch Einleiten von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunct und durch Reduciren

der Pikrinsäure mit Schwefelammonium, Verwandeln des Amidodinitrophenols in die Diazo-Verbindung und Kochen dieser Diazo-Verbindung mit Salzsäure, erhalten habe.

Ich benutzte dieses βDinitrochlorphenol zur Darstellung seiner noch nicht bekannten Amido-Verbindungen und führte diese durch die Diazo-Verbindung in ein isomeres Chlornitrophenol über.

Salzsaures βAmidonitrochlorphenol $C_6H_3ClNH_2NO_2O.HCl$. Zur Darstellung der Amido-Verbindung reducirte ich das Dinitrochlorphenol mit Schwefelammonium, verdampfte auf dem Wasserbade zur Trockne und nahm den Rückstand in sehr verdünnte Salzsäure heiss auf. Aus dieser übersättigten wässrigen Lösung krystallisirte die Verbindung in gelblichen, kurzen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Färbt die Haut, ebenso wie die folgende Verbindung, intensiv braun.

Schwefelsaures Amidonitrochlorphenol $(C_6H_3ClNH_2NO_2O)_2SO_4H_2$. Krystallisirt aus der übersättigten wässerigen Lösung in gelblichen, glänzenden Blättern. Ziemlich löslich in Wasser.

Baryumsalz $(C_6H_2ClNH_2NO_2O)_2Ba + 4H_2O$. Durch Kochen der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryum erhalten. Bildet schwarze, feine Nadeln, die in Wasser mit tiefbrauner Farbe leicht löslich sind.

βChlornitrophenol $C_6H_4ClNO_2O$. Wurde aus dem eben beschriebenen schwefelsauren Amidonitrochlorphenol nach der Methode von Griess dargestellt.

Krystallisirt aus heissem Wasser in milchweissen, seideglänzenden Nadeln, scheidet sich aber auch theilweise aus seiner heiss gesättigten wässerigen Lösung als allmälig erstarrendes Oel aus. Schmilzt unter Wasser und ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Es ist sehr löslich in Aether, Chloroform und Alkohol und lässt sich desshalb daraus, im Gegensatze zu den bisher von mir untersuchten Chlornitrophenolen, nur schlecht krystallisiren. Sein Schmelzpunct liegt bei 111°, also bei derselben Temperatur bei der das Dinitrochlorphenol schmilzt, aus dem es durch herausnehmen einer Nitrogruppe entstanden ist.

Kaliumsalz, $C_6H_3NO_2ClO.K + H_2O$. Braune, kurze in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Baryumsalz, $(C_6H_3NO_2ClO)_2Ba + 7H_2O$. Gelbe in Wasser leicht lösliche Nadeln. Wird nach dem Austreiben des Krystallwassers dunkelgelb.

Silbersalz $C_6H_3NO_2ClO.Ag$. Krystallisirt aus heissem Wasser in kupferbraunen, fächrig gruppirten blätterartigen Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Salzsaures Amidochorphenol, $C_6H_4ClNH_2O.HCl$. Aus dem βChlornitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Auskrystallisiren der Lösung erhalten. Bildet gelbliche in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Frangulinsäure, ein Derivat des Anthracens.

Von Aug. Faust.

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung über den Farbstoff der Faulbaumrinde mitgetheilt (diese Zeitschr. N. F. 5, 17) wonach dieser Farbstoff ein Glucosid, das Frangulin, ist, welches sich bei der Einwirkung starker Alkalien oder Säuren in Frangulinsäure und Zucker spaltet. Ich stellte nach meinen Analysen für die Frangulinsäure die Formel $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$ auf.

Inzwischen habe ich durch Glühen dieser Frangulinsäure mit Zinkstaub Anthracen erhalten und so festgestellt, dass sie ein Derivat des Anthracens ist.

Ich bin jetzt mit der Untersuchung der Frangulinsäure beschäftigt um zu prüfen, ob ihr wirklich die Formel $C_{14}H_7(OH)_3O_2$ oder vielleicht $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ zukommt.

Ueber die Verbrennungswärme des Magnesiums, Zinks, Indiums und Cadmiums. Von A. Ditte. — Es wurde die Wärme bestimmt, welche beim Lösen einer bestimmten Menge der Metalle in einer bestimmten Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalt frei wurde und davon die Wärmemenge abgezogen, welche bei der Wiederholung desselben Versuchs bei Anwendung der Oxyde anstatt der Metalle entwickelt wurde und die Differenz als die Verbrennungwärme der Metalle angenommen. Beim Magnesium wurde das Resultat durch einen zweiten Versuch controllirt, bei welchem statt der Schwefelsäure Jodsäure angewandt wurde, beim Cadmium welches sich in der Kälte in verdünnter Schwefelsäure nicht löst, wurde nur Jodsäure angewandt.[1]) Die Zahlen welche auf diese Weise für die Verbrennungswärmen erhalten wurden sind:

	für 1 Gramm	für 1 Aequiv.
Magnesium	6130,5 Cal.	73568 Cal.
Zink	1357,6 „	44258 „
Indium	1044,6 „	37502 „
Cadmium	271,1 „	15231 „

Dass die für das Zink gefundene Zahl niedriger, als die von Favre gefundene (44258 Cal.) ist, hat darin seine Ursache, dass die Wärme, welche das Zinkoxyd beim Lösen in verdünnter Schwefesäure unter sonst gleichen Verhältnissen entwickelt von der Temperatur abhängig ist, auf welche es vorher erhitzt wurde, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Zinkoxyd aus dem Hydrat durch 4stündiges Erhitzen auf 350° bereitet: 244,2 Cal. für 1 Grm., 10012 Cal. für 1 Aeq.

Zinkoxyd, aus dem Hydrat durch kurzes Erhitzen zum Rothglühen bereitet: 272 Cal. für 1 Grm., 11155 Cal. für 1 Aeq.

Zinkoxyd durch einstündiges Erhitzen des Hydrats oder salpetersauren Salzes zum Weissglühen bereitet: 299,7 Cal. für 1 Grm., 12288 Cal. für 1 Aequiv.

In noch auffälligerem Masse findet dieses bei der Magnesia statt.

(Compt. rend. 72, 762, 858 u. 73, 108, 111, 191, 270, 272.)

1) Hinsichtlich der Correctionen verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure. Von J. Gottlieb. — Verf. untersuchte eine Säure die aus Chlor und Citraconsäurehydrat entsteht. Die rohe Säure giebt bei der Destillation krystallisirte Monochlorcitraconsäure in erheblicher Menge. Das erste Verfahren, welches Verf. einschlug um die erwähnte Säure zu bereiten, bestand in der Behandlung einer, auf nahezu 100° C. erwämten Lösung von krystallisirter Citraconsäure in ziemlich concentrirter wässeriger Salzsäure mit, in kleineren Mengen eingetragenem chlorsaurem Kalium. Nachdem die Einwirkung etwa 4—5 Stunden stattgefunden, wurde im Wasserbade eingedampft und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war. Der Rückstand, welcher dann ein Gemenge von Chlorkalium mit einer gelblichen, klaren, zähflüssigen Masse bildete, wurde mit Aeter ausgezogen, welcher die Verbindung beim Verdampfen mit den oben angegebenen Eigenschaften hinterliess. Diese, sorgfältig durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. vom Wasser befreit, liess beim Erhitzen ziemlich reichlich Monochlorcitraconsäure sublimiren, während zähe Substanzen einen braunen Rückstand bildeten. Aehnliche Resultate wie die Behandlung mit Salzsäure und Kaliumhydrat ergab auch das mässige, anhaltende Erwärmen mit Königswasser. Als bequemere und auch ausgiebigere Methode, das fragliche Product zu gewinnen, erwies sich aber zunächst die Einwirkung von freiem Chlor auf die Säurelösung, welche in grossen Liebig'schen Kugelapparaten vorgenommen und stets so lange fortgesetzt wurde, bis die Flüssigkeit durch Chlor deutlich gefärbt war. Auch in diesem Falle war der Abdampfungsrückstand unkrystallinisch und überhaupt mit dem oben erwähnten, mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltenen Resultate ganz übereinstimmend. Es gelang dem Verf. bald, aus dem Letzteren sowie aus dem, mit freiem Chlor erzielten Producte reichlich eine Säure zu gewinnen, welche deutlich krystallisirt, wobei Verf. den bereits früher beobachteten Umstand berücksichtigte, dass die mit dem Rohproducte erzeugten neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden sich schon in sehr mässiger Wärme so zerlegen, dass Chlormetalle entstehen. Wurden aber die wässerigen, verdünnten Lösungen der rohen Säure mit essigsaurem Barium oder Blei im Ueberschusse versetzt, so schieden sich reichlich die betreffenden Salze der nahezu reinen Säure als schwerlösliche Verbindungen ab, welche um so deutlicher krystallisirt auftraten, je verdünnter die angewendeten Lösungen waren. Aus diesen, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschenen Salzen lässt sich das Hydrat der fraglichen Säuren leicht herstellen, indem man selbe mit überschüssiger Salzsäure übergiesst, hierauf im Wasserbade bis zur Trockne und völligen Vertreibung der Salzsäure erwärmt und den gepulverten Rückstand wiederholt mit Aether auszieht, welcher die Säure beim Abdestilliren zurücklässt. Es verdient übrigens erwähnt zu werden, dass die Behandlung des Bariumsalzes wegen der Beschaffenheit des zurückbleibenden Chlarbariums weit angenehmer durchzuführen ist, als die Verarbeitung des Bleisalzes. Das Barytsalz lässt sich übrigens zur Bereitung der Säure auch mit gleichem Erfolge derart verwenden, dass man es getrocknet und gepulvert, mit 95 procentigem Weingeist übergiesst, dann anhaltend Salzsäuregas einleitet, von dem abgeschiedenen Chlorbarium abfiltrirt und die Flüssigkeit in mässiger Wärme eindampft. In allen Fällen enhält der krystallisirte Rückstand kleine Mengen einer gelben, zähflüssigen Substanz, welche durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig beseitigt werden kann. Die unten folgenden analytischen Daten, welche Verf. bei der Untersuchung der Säure und ihrer Salze erhielt, im Zusammenhange mit einigen Mittheilungen, welche Carius (Ann. Chem. Pharm. 126, 205 u. f.) über die Eigenschaften und die Zerleglichkeit der Salze der von ihm durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Quecksilberoxyd auf citraconsaures Barium erhaltenen Monochlorcitramalsäure machte, liessen eine Uebereinstimmung hinsichtlich der Zusammensetzung beider Säuren nicht verkennen,. doch konnte Verf. anfangs an die Identität beider nicht glauben, da Carius seine Säure als eine feste, farblose, unkrystallisirbare

Verbindung schildert, während er die von sich bereitete Säure in der oben angedeuteten Weise, in schönen grossen Krystallen enthielt. Die Bereitung der Säure von Carius nach dem (a. a. O.) angegebenen Verfahren stellte jedoch bald die völlige Indentität beider Producte heraus. In der Voraussetzung, dass auch nach der Methode von Carius sich nicht ganz unbedeutende Mengen von Nebenproducten bilden, welche das von ihm direct hergestellte, schwerlösliche Barium mehr oder weniger verunreinigt und die daraus abgeschiedene Säure am Krystallisiren gehindert haben dürften, wendete Verf. citraconsaures Natrium statt der Bariumverbindung an. Aus der von dem überschüssigen Quecksilberoxyd und basischem Quecksilberchlorid abfiltrirten Lösung des rohen Natriumsalzes wurde, ohne zuvor das gelöste Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoff auszufällen, durch essigsaures Barium das oben erwähnte Bariumsalz mit allen seinen Eigenschaften abgeschieden. Die daraus in der oben angegebenen Weise dargestellte krystallisirte Säure stimmte in jeder Beziehung mit der vom Verf. auf den früher erwähnten Wegen gewonnenen überein. Der Umstand, dass die Säure bei 100° C. zu einer sehr zähen, farblosen Masse zusammenschmilzt, welche beim Erkalten nicht krystallinisch, sondern zu einer glasigen Masse erstarrt, mag wohl am meisten dazu beigetragen haben, dass Carius die Säure für unkrystallisirbar hielt. Nach des Verf. früheren Beobachtungen über die Entstehung der Monochlorcitramalsäure lag nun die Vermuthung nahe, dass selbe sich auch leicht bilden lasse, wenn man einfach Chlor auf citraconsaures Natrium wirken lässt, was der Versuch auch bestätigte, so dass Verf. diesen Vorgang als die bequemste und ausgiebigste Methode bezeichnen muss, um die Säure in beliebiger Menge herzustellen. Behufs weiterer Untersuchungen über Monochlorcitramalsäure bereitete Verf. sich selbe seither durch Einleiten von Chlor in die mässig verdünnte Lösung des Natriumsalzes, unter Anwendung der schon erwähnten grossen Kugelapparate, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt, was der von nun eintretenden Bildung des schon von Carius (a. a. O.) erwähnten ölartigen Verbindung herrührt, über welche Verf. sich vorbehalt, später zu berichten und vorläufig nur erwähnt, dass, sobald der Körper zu entstehen beginnt, keineswegs alle Citraconsäure in Monochlorcitramalsäure umgewandelt ist, sondern neben dieser auch regelmässig andere Producte entstehen.

Monochlorcitramalsäure-Hydrat. Die reine Lösung dieser Säure scheidet nach dem Abdampfen bis zur beginnenden Syrupconsistenz, zunächst in Folge der Abkühlung, später durch Verdunsten des Wassers, farblose glänzende Krystalle ab. Diese haben einen schwachen, angenehm obstartigen Geruch und ziehen an der Luft oberflächlich Feuchtigkeit an, wodurch der ursprüngliche Glanz ihrer Flächen beeinträchtigt wird, ohne dass sie übrigens selbst nur Spuren einer Neigung zu zerfliessen verrathen würden. Die Krystallform der Monochlorcitramalsäure ist rhombisch, mit der Combination: $\infty P . P\infty . P\breve{\infty}$, wozu ferner bei einigen noch $\infty P\breve{\infty}$ als ursprüngliche oder als ausgezeichnete Theilungsfläche kommt. An der Luft verflüchtigt sich die Säure, jedoch nur höchst langsam und träge, doch lässt Verf. es vorläufig unentschieden, ob sie dabei, was den verdampften Antheil betrifft, Veränderungen erleidet oder nicht. Der Rückstand behält sicher seine ursprüngliche Zusammensetzung bei. Die Krystalle der Säure sind eigenthümlich zähe und lassen sich kaum zu einem feineren Pulver zerreiben. Sie enthalten kein Krystallwasser und lassen sich, gröblich gepulvert, über Schwefelsäure im Exsiccator sehr leicht und rasch vollständig von dem anhängenden Wasser befreien. Dass die Säure bei 100° schon schmilzt und dann beim Erkalten unkrystallinisch erstarrt, wurde schon oben erwähnt. Sie verflüchtigt sich dabei in merklicher Menge und erleidet einen fortwährenden Gewichtsverlust.

Monochlorcitramalsaures Silber. Die Bereitung dieses Salzes gelingt, trotz seiner grossen Zerleglichkeit, durch Vermengen einer mässig concentrirten wässrigen Lösung des Säurehydrates mit essigsaurem Silber. Man

lässt die Flüssigkeit an einem dunklen Orte durch etwa 24 Stunden stehen und filtrirt das inzwischen abgeschiedene Salz rasch ab, da sich demselben später merkliche Mengen von Chlorsilber beimischen. Aus der Mutterlauge lässt sich, obwohl sie noch reichlich Säure und essigsaures Silber enthält, nur mehr mit viel Chlorsilber verunreinigtes Salz gewinnen. Das Silbersalz bildet kleine, weisse, dendritische Krystalle, welche gegen Licht wenig empfindlich sind, sich aber schon in mässiger Wärme unter Bildung von Chlorsilber vollständig zerlegen. Vor seiner Untersuchung wurde es im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Monochlorcitramalsaures Barium. Bezüglich der Eigenschaften dieses Salzes hat Verf. den Angaben von Carius wenig beizufügen. Man erhält es am deutlichsten krystallisirt, wenn man verdünnte Lösungen des Hydrates mit essigsaurem Barium versetzt, wonach die Ausscheidung des Salzes nach 1—2 Stunden beginnt und binnen etwa 24 Stunden vollendet ist. Deutlich krystallisirt es übrigens auch, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit kohlensaurer Bittererde (weisser Magnesia) oder auch mit kohlensaurem Ammonium in der Kälte sättigt und das Filtrat, nach Zusatz von wenig freier Essigsäure, mit Chlorbarium versetzt. Wird das Salz in mässig concentrirter, heisser Essigsäure gelöst, so erhält man beim langsamen Abkühlen der Lösung oder, falls viel Essigsäure angewendet wurde, auf vorsichtigen Zusatz von Weingeist gleichfalls deutlichere Krystalle, welche jedoch in allen Fällen immerhin noch klein sind, während das aus gesättigteren Lösungen gewonnene Salz als ein fein krystallinisches, schweres Pulver auftritt. In allen Fällen enhält es Krystallwasser, und jeder Versuch es in mässiger Wärme vollständig davon zu befreien führte, unter Bildung von mehr oder weniger Chlorbarium zu Zersetzung des Salzes. Nach des Verf. Versuchen enthält das frisch bereitete, gerade lufttrocken gewordene Salz vier Moleküle Wasser, von welchen es zwei bei längerem Aufbewahren an der Luft oder über Schwefelsäure, am schnellsten aber bei 30—40° C. verliert.

Monochlorcitramalsaures Blei. Die Angabe von Carius, dass dieses Salz ein amorphes, leichtes Pulver vorstellt, welches bei seiner Darstellung durch Doppelzersetzung zunächst als ein voluminöser Niederschlag auftritt, kann nur für den Fall bestätigt werden, wenn bei seiner Darstellung beide Salze in concentrirter Lösung angewendet werden. Aus verdünnten Lösungen von Kalium- oder Magnesiumsalz (welch' letzteres Verf. beim Eintrocknen seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur als eine amorphe, glasige Masse erhielt), scheidet essigsaures Blei die Verbindung in farblosen, feinen nadelförmigen, zuweilen auch schuppigen Krystallen ab, welche viele Aehnlichkeit mit dem Bariumsalz zeigen und gleich letzterem — deutlicher — aber stets sehr klein erhalten werden, wenn man verdünnte Lösungen der Säure mit Bleizucker versetzt. Das Salz enthält, gleich dem Bariumsalze, frisch bereitet und eben lufttrocken, 4 Moleküle Wasser, von denen es bei längerem Verweilen an der Luft oder über Schwefelsäure, auch bei nicht allzulangem Erwärmen auf 30—40° C. die Hälfte verliert, Seine Zerleglichkeit beim Trocknen ist jedenfalls noch grösser als jene des Bariumsalzes, so dass es beim längeren Verweilen, selbst in gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, in dem Maasse als es die beiden letzten Moleküle Wasser verliert, bereits sich unter Bildung von Chlorblei zu zerlegen beginnt,

Die bisherigen Mittheilungen ergänzt Verf. im Folgenden mit einigen vorläufigen Notizen, indem er zunächst hervorhebt, dass er die bereits oben erwähnte Zerlegung der Monochlorcitramalsäure beim Sublimiren in Wasser und Monochlorcitraconsäure $C_5H_5ClO_4$ schon zweifellos nachgewiesen hat. Was die Zerlegung der Monochlorcitramalsäure in ihren neutralen Salzen durch Erwärmen mit Wasser anlangt, so ist die von Carius (Ann. Chem. Pharm. 126, 206) darüber gemachte Angabe entschieden unrichtig. Carius drückt das Resultat dieser Zerlegung durch das Schema $C_5H_5ClK_2O_5 + H_2O = KCl + C_5H_7KO_6$ aus. Die letztere Formel bezeichnet das saure

citraweinsaure Kalium. Carius stellte übrigens nur das neutrale Bariumsalz dar und bereitete daraus die Säure und das Bleisalz (Ann. Chem. Pharm. 129, 165 u. f.). Er verwandelte das neutrale monochlorcitramalsaure Barium in das citraweinsaure Salz, durch wiederholtes Eindampfen des Ersteren mit Wasser und *überschüssigem Baryumhydrat* u. s. w. Dabei musste er selbstverständlich übersehen, dass sich während des noch so lange anhaltenden Erwärmens des Baryumsalzes mit Wasser und bei noch so häufig wiederholtem Eindampfen zur Trockne, keinerlei deutlich saure Reaction der Flüssigkeit einstellt, was doch entschieden stattfinden müsste, wenn dass obige Schema den Vorgang richtig wiedergeben würde. Beim Erwärmen von monochlorcitramalsaurem Barium mit Wasser im Wasserbade beobachtet man schon bevor die Flüssigkeit die Temperatur von 100° erreicht hat, eine ziemlich reichliche Entwicklung von Kohlensäure, die nun allerdings der Flüssigkeit eine sehr schwache, saure Reaction ertheilt. Bei 100° ist das Entweichen von Kohlensäure nahezu heftig, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so findet lebhaftes Aufbrausen statt, so dass man bei Anwendung grösserer Mengen des Salzes vorsichtig erwärmen muss, wenn man Ueberschäumen vermeiden will. Wird das Sieden in einer Retorte vorgenommen, so geht in die Vorlage Wasser über, welches keinerlei saure Reaction zeigt. Nach etwa einer halben Stunde wird die Flüssigkeit, welche bis dahin noch von unzersetzt gebliebenem Bariumsalz getrübt war, nahezu klar und dann ist auch alles Chlor der Säure als Chlorbarium in der Lösung, welche absolut neutral erscheint. (Auf diesem Verhalten beruht auch die vom Verf. mit den Salzen der Monochlorcitramalsäure nach obigen Mittheilungen ausgeführte Chlorbestimmung.) Damit ist aber die Reaction noch nicht abgeschlossen, denn beim weiteren Erwärmen erfolgt dann noch die Abscheidung einer nicht unbeträchtlichen Menge von kohlensaurem Barium. Das Bleisalz verhält sich ebenso. Auch hier beginnt, wenn auch minder heftig, bald die Entwicklung von Kohlensäure und die Flüssigkeit nimmt nur eine sehr schwachsaure Reaction an, welche eine Lösung von Chlorblei, das sich reichlich abscheidet, in völlig gleichem Grade darbietet. (Akad. z. Wien. 64. (1871).)

Ueber die Wärme-Erscheinungen, welche die Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und den Eintritt dieser beiden Körper in organische Verbindung begleiten. Von L. Troost und P. Hautefeuille. — Bei den Substitutions-Erscheinungen z. B. bei den Chlorsubstitutionen, ist die freiwerdende Wärme die Summe von der Wärme der Bildung von Salzsäure auf Kosten des Wasserstoffs der organischen Substanz und derjenigen die durch die Substitution des Chlors für den Wasserstoff entwickelt wird. Ebenso stammt bei der Bildung der Nitroverbindungen die Wärme aus zwei Quellen: die Wärme der Wasserbildung durch Verbrennung des Wasserstoffs der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure und die bei der Substitution von H durch NO_2 entwickelte Wärme. Die Verf. haben die Wärme, welche die Reduction der Salpetersäure durch Wasserstoff begleiten würde, wenn sie direct ausführbar wäre, auf einem Umwege bestimmt. Diese Verbrennungswärme des Wasserstoffs auf Kosten der Salpetersäure wird = 34460 Cal. sein, weniger die Anzahl von Cal., welche die Untersalpetersäure entwickelt, wenn sie sich mit freiem Sauerstoff und Wasser verbindet, um Salpetersäure von derselben Concentration zu bilden, wie die, welche der Reduction unterworfen wird. Das Experiment erlaubt die Bestimmung der Wärme, welche die Untersalpetersäure bei ihrer Umwandlung in Salpetersäure von genau bekannter Concentration entwickelt. Die Verf. haben durch directe Versuche gefunden, dass die Wärme, die 1 Aeq. Untersalpetersäure entwickelt, wenn sie sich nur in Salpetersäure (verdünnt mit dem 100fachen ihres Gewichtes Wasser) verwandelt = 23500 Cal. beträgt. Die Reduction derselben Säure durch Wasserstoff ist also begleitet von

einer Wärmeentwicklung von 34460—23500 = 10960 Cal. für 1 Aeq. Die Reduction der Säure im Maximum der Concentration entwickelt 17500 Cal., die der Säuren vom spec. Gew. 1,48—1,46 und 1,43 : 17100—16900 und 15300 Cal. Die durch Salpetersäure bewirkten Wärmeeffecte hängen demnach sehr von ihrer Concentration ab. — Die Wärme der Reduction von Salpetersäure in der bei den Substitutionsversuchen angewandten Concentration ist immer geringer, als die ganze Menge der dabei auftretenden Wärme. Die Nitrosubstitutionsproducte behalten demnach nicht, wie der Chlorstickstoff die ganze in dem Moment disponible Wärme, sondern verlieren davon einen Theil. Die Resultate der Versuche der Verf. sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Entwickelte Wärme für 1 Aeq. der Substanz	Wärme erzeugt durch die Reduct. der angewandten Salpetersäure	Wärme, die die Verbindung verloren hat.
Nitrobenzol	38400 Cal.	16900 Cal.	21500 Cal.
Dinitrobenzol	76800	34400	42400
Nitrotoluol	38000	16900	21100
Dinitrotoluol	76000	34400	41600
Nitronaphtalin	36500	15200	21300
Dinitronaphtalin	73000	32300	40100
—	—	—	
Nitroglycerin	19000	6330	
Schiessbaumwolle	52000	10400	
Nitromannit	24500	4080	

Die Bildung der Aether ist demnach von geringerer Wärmeentwicklung begleitet, als die der eigentlichen Nitroverbindungen. Man sieht daraus, dass, wie Berthelot schon bemerkt hat, für die gleiche Menge von Stickstoff in diesen beiden Gruppen von organischen Körpern die disponible mechanische Arbeit in den Aethern grösser, als in den Nitroverbindungen ist. (Compt. rend. 73, 378.)

Ueber die Bildung der organischen Verbindungen, welche sich von der Salpetersäure ableiten. Von Berthelot. — Die Explosivkraft der Nitroverbindungen ist die Folge einer Art von innerer Verbrennung, ähnlich derjenigen des Schiesspulvers, von der sie sich indess unterscheidet, weil die Elemente der Salpetersäure und des verbrennenden Körpers innig verbunden sind, während sie beim Schiesspulver nur gemengt sind. Diese Kraft ist um so grösser, je mehr Gas und je mehr Wärme dier Verbrennung entwickelt. Die bei der Verbrennung entwickelte Wärme wird aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so beträchtlicher sein, je weniger Wärme bei der anfänglichen Vereinigung der Salpetersäure mit der organischen Substanz frei geworden ist, der Verf. hat die bei der Bildung der wichtigsten Nitroverbindungen freiwerdende Wärme bestimmt.

1. *Salpetersäure-Aether.* Die Reaction

$$C_2H_6O + NO_3H = C_2H_4(NO_3H) + H_2O$$

entwickelt 5800 Cal. für 91 Grm. Aether. Die Reaction wurde direct im Calorimeter mit Hülfe von absolutem Alkohol und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. ausgeführt. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Versuch kann wie gesagt direct ausgeführt werden, aber erfordert sehr grosse Vorsicht.

2. *Nitroglycerin.* Die Reaction

$$C_3H_8O_3 + 3NO_3H = C_3H_2(NO_3H)_3 + 3H_2O$$

entwickelt 13000 Cal., also 4300 Cal. für jedes in die Verbindung eingetretene Aeq. Salpetersäure.

3. *Nitromannit.* Die Reaction

$$C_6H_{14}O_6 + 6NO_3H = C_6H_2(NO_3H)_6 + 6H_2O$$

entwickelt 21200 Cal., also 3500 Cal. für jedes Aeq. Säure.

4. *Schiessbaumwolle.* Die freiwerdende Wärme beträgt für jedes Aeq. Säure 11000 Cal. also für die normale Reaction

$$C_{12}H_{20}O_{10} + 5NO_3H = C_{12}H_{10}O_5(NO_3H)_5 + 5H_2O$$

55000 Cal.

5. *Nitrostärke* (Xyloïdin). Die Reaction

$$C_6H_{10}O_5 + NO_3H = C_6H_8O_4(NO_3H) + H_2O$$

entwickelt 12000 Cal.

6. *Nitrobenzol.* Die normale Reaction

$$C_6H_6 + NO_3H = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

entwickeln 36200 Cal.

7. *Dinitrobenzol.* Die Reaction

$$C_6H_5.NO_2 + NO_3H = C_6H_4(NO_2)_2 + H_2O$$

entwickelt 36060 Cal. Die freiwerdende Wärme ist demnach proportional der Anzahl von Salpetersäure-Aequivalenten.

8. *Chlornitrobenzol.* Die Reaction

$$C_6H_5Cl + HO_3H = C_6H_4Cl\,NO_2 + H_2O$$

entwickelt 36000 Cal.

9. *Nitrobenzoësäure.* Ebenfalls 36000 Cal. Beim Toluol, Xylol, Phenol und Mononitrophenol wurden höhere Zahlen erhalten. Wahrscheinlich hat dabei gleichzeitig Oxydation stattgefunden. (Compt. rend. 73, 260.)

Ueber einige Abkömmlinge des Acetophenons. Von A. Emmerling und C. Engler. — *Sekundärer Aethylbenzol-Alkohol* $C_6H_5C{}^{H}_{OH}CH_3$. Diese Verbindung erhält man bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Acetophenon ganz nach derselben Methode, nach welcher Linnemann den Benzophenonalkohol dargestellt hat, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Acetophenons in verdünntem Weingeist. Der sekundäre Aethylbenzolalkohol krystallisirt aus einer verdünnten weingeistigen Lösung in Form wohlausgebildeter, bis 1 Zoll langer spiessiger Krystalle, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen nicht auflösen. Der Schmelzpunct des neuen Alkohols liegt bei 120°. Wird er über 200° erhitzt, so destillirt er zum grössten Theil unzersetzt über, ein kleiner Theil dagegen wird unter Abscheidung von Wasser zersetzt. Zu gleicher Zeit destillirt eine ölige Flüssigkeit (Styrol?) über, welche den mitüberdestillirenden Alkohol in Lösung erhält. Die Analyse des Alkohols ergab zutreffende Resultate. Das entsprechende *Chloräthylbenzol* $C_6H_5.CHCl.CH_3$ erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den eben beschriebenen Alkohol. Es ist eine ölige farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Auch wird sie von letzterem bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt. Alkoholische Kalilauge wirkt darauf ein. *Styrolbildung.* Erhitzt man den sekundären Aethylbenzolalkohol mit Chlorzink einige Zeit am aufwärtsstehenden Kühler, so giebt er Wasser ab und beim darauffolgenden Abdestilliren geht eine Flüssigkeit über, welche sehr viel Benzol enthält, aus der sich jedoch nach oftmaligem Fraktioniren eine geringe Menge einer zwischen 144 und 150° siedenden Flüssigkeit isoliren lässt, deren Eigenschaften mit denen des Styrols aus dem Storax übereinstimmende Resultate ergab, daher halten die Verf. den Körper, obgleich dessen Dampfdichtebestimmung wegen mangelnden Materials noch nicht ausgeführt wurde, für Styrol $C_6H_5.CH=CH_2$.

Da man nach der oben beschriebenen Bildung des Styrols eine nur sehr geringe Ausbeute erhält, versuchten die Verf. seine Darstellung durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das sekundäre Chloräthylbenzol. Auch hierbei scheint Styrol zu entstehen, und, soviel man nach einem vorläufigen Versuch beurtheilen kann, in verhältnissmässig grösserer Menge als nach der ersten Methode. *Gebromte Acetophenone.* Schon wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Moleküle Brom und Acetophe-

non aufeinander einwirken lässt, entstehen zwei verschiedene Bromsubstitutionsproducte, von welchen das eine in verdünntem Alkohol leicht, das andere schwer löslich ist. Das *Acetobromphenon* $C_6H_4Br.CO.CH_3$ lässt sich aus dem Product der Einwirkung von Brom auf Acetophenon mit verdünntem Alkohol ausziehen und krystallisirt aus dieser Lösung beim langsamen Verdunsten in Form blättriger, farbloser Krystalle. Es hat einen stechenden Geruch und wirkt auf die Augen heftig reizend. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, wird von Wasser, in dem es sich nicht löst, auch in der Siedehitze nicht merklich angegriffen. Sein Schmelzpunct liegt bei 50°. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht es in Brombenzoësäure über, ein Beweis, dass das Brom im Bensolkorn sitzt. Die Analyse desselben gab gut stimmende Resultate. Das *Bromacetophenon* $C_6H_5.CO.CH_2Br$, welches in seiner Constitution dem Chloracetylbenzol Gräbe's entspricht, entsteht neben dem Acetobromphenon bei gewöhnlicher Temperatur und bleibt bei der Behandlung des Productes mit verdünntem Alkohol zunächst als syrupartige Masse, die erst nach längerem Stehen fest wird, ungelöst zurück. Bei der Oxydation dieser Verbindung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure tritt viel freies Brom auf und entsteht Benzuoësäure in geringer Menge jedoch immer auch Brombenzoësäure, ein Beweis, dass die Verbindung noch nicht rein war. Ein Versuch, den Körper durch Einwirkung von Bromdämpfen auf siedendes Acetophenon rein zu erhalten, ergab kein glattes Resultat. Die Einwirkung war dabei sehr heftig und zu weit gehend, wofür schon das Auftreten beträchtlicher Mengen von Wasser spricht.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 147.)

Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds unter der gemeinsamen Einwirkung von metallischem Eisen und den Oxyden dieses Metalles. Von L. Gruner. — Der Verf. theilt die Resulate einer Anzahl von Versuchen über diesen Gegenstand mit, welche im Wesentlichen mit den von L. Bell erhaltenen übereinstimmen.

1. Wenn man Kohlenoxyd über ein auf 3—400° erhitztes Eisenmineral leitet, so wird das Eisenoxyd, von der äussern Oberfläche aus vorschreitend, reducirt; allein sobald irgend ein Theil der äusseren Rinde dieser Stücke zu Metall reducirt ist, bekommt das Mineral Spalten, schwillt auf und bedeckt sich mit pulveriger Kohle.

2. Je mehr die Reduction sich ihrer Grenze nähert um so weniger reichlich wird die Abscheidung von Kohle und sie wird wahrscheinlich ganz aufhören, sobald alles Eisen vollständig reducirt ist. Dazu ist aber jedenfalls sehr lange Zeit erforderlich.

3. Wenn man Kohlenoxyd über metallisches Eisen bei 3—400° leitet, so bedeckt sich dieses ebenfalls mit pulverigem Kohlenstoff, wenn demselben eine kleine Menge Kohlensäure beigemengt ist oder irgend eine Substanz vorhanden ist, die eine kleine Menge von Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandeln kann. Dagegen giebt das reine trockne Kohlenoxyd um so weniger Kohle an das metallische Eisen ab, je reiner und freier von Oxyd letzteres ist, so dass wahrscheinlich gar keine Reaction bei 3—400° stattfindet, wenn der Versuch mit ganz reinem oxydfreiem Eisen ausgeführt wird.

4. Die pulverige Kohle (carbone pulverulent) welche sich abscheidet ist eine Art *Eisenkohle* (carbone ferreux) eine wirkliche Verbindung von Kohlenstoff und Eisen, die im Minimum 5—7 Proc. metallisches Eisen enthält und der Niederschlag hat mehr die Eigenschaften von amorphem Graphit (!), als von Kohle die chemisch aufgelöst im Stahl und Gusseisen ist. Ausserdem enthält diese Eisenkohle immer auch eine geringe Menge von Eisenoxyd, grösstentheils magnetischem.

5. Die Kohlensäure wirkt auf das Eisen immer oxydirend; bei 3—400°

ist die Einwirkung wenig energisch. Es entstehen kleine Mengen von Oxyd, Oxydoxydul und Oxydul, aber niemals scheidet sich Kohle ab.

6. Die Bildung der Eisenkohle ist das Resultat einer Art von Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure aber diese Reaction findet nie direct statt, es muss immer gleichzeitig metallisches Eisen und Eisenoxydul vorhanden sein, ersteres um den Kohlenstoff, letzteres um vorübergehend den Sauerstoff zu binden. Diese doppelte Reaction kann man durch die Formeln

$$3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$$
$$\text{und } Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

ausdrücken.

7. Spatheisenstein und Eisenoxydul werden von Kohlensäure rasch in das magnetische Oxyd verwandelt und zwar ohne Abscheidung von Kohlenstoff, während Kohlenoxyd unter denselben Verhältnissen sofort viel eisenhaltige Kohle abscheidet.

8. Wenn man bei den Versuchen, welche eisenhaltige Kohle liefert, die Temperatur auf lebhafte Rothglühhitze steigert, so hört die Abscheidung von Kohle sofort auf, ja die vorher abgeschiedene verbrennt wieder, wenn noch nicht reducirtes Eisenoxyd vorhanden ist.

9. Hinsichtlich der Theorie des Hohofenprocesses ist zu bemerken, dass die Kohle sich auf dem Mineral in dem oberen Theile der Ofen abscheiden muss und dass diese in den mittleren Theilen die Reduction erleichtern muss.

10. Endlich kann man sich fragen, ob nicht gewisse natürliche eisenhaltige Graphite auf ähnliche Weise durch die Reaction von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd entstanden sind. (Compt. rend. 73, 28.)

Ueber Nitrosubstitutionsproducte des Dambonits und der Dambose. Von P. Champion. — Der von Girard im Gabon-Kautschuck entdeckte Dambonit (diese Zeitschr. N. F. 5, 66) verwandelt sich beim Behandeln mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure in eine dicke, durchscheinende gummiartige Masse. In Wasser gegossen scheiden sich Flocken von Nitro-Dambonit ab, der aus heissem Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Er ist unlöslich in Wasser und detonirt durch Stoss. Die Dambose verhält sich ebenso und liefert gleichfalls eine aus Alkohol krystallisirende Nitroverbindung, welche noch heftiger als die vorige detonirt und sich, ähnlich wie der Nitrodulcit, schon bei einer Temperatur unter 100° unter Entwicklung gelber Dämpfe zersetzt.

(Compt. rend. 73, 114.)

Ueber Abkömmlinge des Erythrits. Von Demselben. — 1. *Bromwasserstoff-Erythrit.* Wenn man Erythrit mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff 30 Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre auf 110° erhitzt, erhält man eine braune Flüssigkeit, welche im Wasserbade eingedampft und dann in siedendem Aether aufgenommen, Krystalle von *Bromwasserstoff-Erythrit* $C_4H_8Br_2O_2$ liefert die durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 40° unter Zusatz von Thierkohle farblos und perlmutterglänzend erhalten werden können. Der Körper ist unlöslich in Wasser, etwas flüchtig bei 100°, schmilzt bei 130° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Er gleicht in Zusammensetzung und Eigenschaften dem von de Luynes dargestellten Chlorwasserstoff-Erythrit.

Nitrobromwasserstoff-Erythrit $C_4H_6Br_2O_2(NO_2)_2$. Die vorige Verbindung wird in Pulverform in ein kaltes Gemenge von 1 Th. rauchender Salpetersäure und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und das Ganze nach einigen Minuten in Wasser geschüttet. Der weisse flockige Niederschlag wird ausgewaschen und in siedendem Alkohol gelöst, woraus er in langen, weissen biegsamen Nadeln krystallisirt. Unlöslich in Wasser.

Schmelzpunct 75°. Detonirt nicht durch Stoss, zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung gelber Dämpfe und wird durch siedende Kalilauge unter Bildung von Salpeter zersetzt.

Nitrochlorwasserstoff-Erythrit $C_4H_6Cl_2O_2(NO_2)_2$. Wird in derselben Weise, wie die vorige Verbindung aus Chlorwasserstoff-Erythrit erhalten. Krystallisirt leicht aus Alkohol. Schmilzt bei 60° und besitzt sonst dieselben Eigenschaften, wie die Bromwasserstoff-Verbindung.

(Compt. rend. 73, 114.)

Ueber eine Darstellungsweise der Trichloressigsäure. Von A. Clermont. — Der Verf. wendet dieselbe Methode, Oxydation von Chloral mit Salpetersäure, an, welche zuerst von Kolbe angegeben und in der letzten Zeit auch von Judson (Ber. d. chem. Gesellsch. 3, 782, diese Zeitschr. N. F. 7, 40) empfohlen ist. Ein Gemisch von Chloralhydrat mit dem dreifachen Gewichte rauchender Salpetersäure lässt man 3—4 Tage im directen Sonnenlicht stehen, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln und destillirt dann mit Thermometer. Die Temperatur steigt rasch auf 123 und bleibt hier längere Zeit, dann steigt sie allmälig und zwischen 123 und 195° geht eine übrigens nicht beträchtliche Quantität von Flüssigkeit über, welche die letzten Reste von Salpetersäure und eine kleine Menge Trichloressigsäure enthält. Dann bleibt die Temperatur constant auf 195° und es destillirt reine Trichloressigsäure. Das farblose, durchsichtige Destillat erstarrt bei 44°,8 und schmilzt erst bei 52°,3 wieder. Aus 48° Grm. Chloralhydrat erhielt der Verf. in einer Operation 300 Grm. Trichloressigsäure. (Compt. rend. 73, 112.)

Ueber die künstliche Darstellung des Dulcits. Von G. Bouchardat. — Eine wässrige Lösung von Laactose (umgewandeltem Milchzucker) wurde mit $2^1/_2$procentigem Natriumamalgam 3—4 Tage in Berührung gelassen, wobei das Amalgam in kleinen Portionen hinzugesetzt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt wurde. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Lösung genau neutralisirt, die grösste Menge des schwefelsauren Natriums durch Krystallisation entfernt, dann das doppelte Volumen Alkohol hinzugesetzt, filtrirt und zur Syrupconsistenz verdunstet. Nach kürzerer oder längerer Zeit schieden sich kleine Krystallwarzen ab, die sehr leicht durch Abpressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden konnten. Diese Substanz scheint identisch mit dem Dulcit zu sein. Sie bildet kleine, kaum süss schmekende Krystalle, ist mit Bierhefe nicht gährungsfähig, schmilzt bei 187° corrigirt (reiner Dulcit bei 188°,5), ist sehr wenig löslich in starkem Alkohol, wenig in kaltem Wasser. 100 Th. Wasser von 21° lösen 4,1 Th. des neuen Körpers und 3,6 bis 3,7 Theile reinen Dulcit. Die Differenz rührt wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung her. Die Lösung ist optisch unwirksam. Durch Kochen mit Kalilauge bräunt sie sich nicht und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Dulcits. (Compt. rend. 73, 199.)

Ueber jodchromsaures Kalium. Von P. Guyot. — Man erhält dieses Salz durch Behandlung von chromsaurem Kalium mit farbloser Jodwasserstoffsäure. Die Analyse ergab die Formel $CrO_2\left\{\begin{matrix}OK\\J\end{matrix}\right.$. Es ist granatroth und krystallisirbar. Wenn es überschüssiges Jod enthält, ist es anfänglich braun, aber an der Luft nimmt es dann nach kurzer Zeit die ihm eigenthümliche Farbe an. Wasser zersetzt es in Jodwasserstoffsäure und saures chromsaures Kalium. Beim Erhitzen verliert es beträchtlich an Gewicht und entwickelt viel Jod. Auch wenn man das neue Salz mit Jod-

wasserstoffsäure zum Sieden erhitzt, entwickelt sich Jod und es bleibt ein ein Gemenge von Jodkalium und Chromjodid zurück

$$CrO_3JK + 6HJ = 3J + KJ + CrJ_3 + 3H_2O.$$

Das ist der Grund, weshalb man bei der Darstellung ein braunes, jodhaltiges Poduct erhält. Dieses entsteht jedesmal wenn man einen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure anwendet. Um das neue Salz gut krystallisirt zu erhalten, erhitzt man das gepulverte saure chromsaure Kalium mit Jodwasserstoffsäure in gesättigter Lösung in einer Porzellanschale langsam und nicht bis zum Sieden und lässt langsam erkalten.

(Compt. rend. 73, 46.)

Ueber die Darstellung zweier organischer Säuren, welche durch die Einwirkung von Alkalien auf die Seide und Wolle entstehen. Von P. Champion. — Mit Alkohol, Aether und siedender Essigsäure gereinigte Seide wurde mit concentrirtem Barytwasser gekocht, filtrirt, aus der Lösung der überschüssige Baryt mittelst Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit salpetersaurem Blei gefällt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der gewaschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die Lösung hinterliess beim Verdunsten die Säure als eine durchscheinende, schwach gelbe, nicht krystallisirbare Masse. Sie ist zerfliesslich, löslich in Alkohol und Essigsäure. Das Baryumsalz hat dieselben Eigenschaften, mit Bleisalzen giebt es einen im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Hitze etwas löslichen Niederschlag, mit Goldchlorid und Platinchlorid Niederschläge die in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich sind. Die Analyse des Baryumsalzes ergab die Formel $C_{30}H_{29}N_4O_{14}Ba$ die des Bleisalzes die Formel $C_{30}H_{26}N_4O_{14}Pb_4$. Das Silbersalz hat dieselbe Zusammensetzung wie das Bleisalz, es ist in überschüssigem salpetersaurem Silber löslich. Die Formel der Säure hiernach $C_{30}H_{30}N_4O_{14}$. Man erhält diese Säure, welche der Verf. *Sericinsäure* nennt, auch wenn man die Seide mit Kali- oder Natonlauge behandelt und die mit Essigsäure genau neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Blei fällt.

Bei gleicher Behandlung von Wolle erhält man eine der Sericinsäure in ihren Eigenschaften gleichende Säure *Lanugininsäure*, deren Bariumsalz die Zusammensetzung $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Ba$ hat. Das Silbersalz ist in Ammiak löslich. Das Baryumsalz wird gefällt durch salpetersaures Kupfer, durch Gold- und Platinchlorid. Das Bleisalz gab der Formel $C_{38}H_{29}N_5O_{20}Pb$ entsprechende Zahlen. (Compt. rend. 72, 340.)

Ueber die Darstellung des Nitroglycerins im Grossen und die Eigenschaften desselben. Von P. Champion. — Das beste Verhältniss ist 380 Grm. Glycerin (von 31°), 1000 Grm. rauchende Salpetersäure (von 50°), 2000 Grm. Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt 760 Grm. Nitroglycerin. Das beste Verfahren ist folgendes: Auf 100 Grm des kalten Säuregemisches giesst man, am Rande des Gefässes hinunter, langsam in dem obigen Verhältniss entsprechende Menge Glycerin, rührt dann mit einem Glasstab etwa zehn Secunden stark um, giesst es sofort in eine grosse Menge Wassers und lässt das Nitroglycerin sich absetzen. Es wird mit Wasser gewaschen, mit saurem kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kalk von Säure befreit und kann dann mit krystallisirtem Chlorcalcium (geschmolzenes, alkalisch gewordenes, darf nicht angewandt werden) getrocknet werden. Im Kleinen kann man es auch über Schwefelsäure im Vacuum entwässern. Im Grossen wird es in einem Trockenschranke auf 30—40 erhitzt.

Das reine Nitroglycerin ist eine ölige, geruchlose, farblose Flüssigkeit, von anfangs süsslichen, später brennendem Geschmack. Spec. Gew. 1,60. Seine Darstellung und die Operationen damit erzeugen heftige Kopfschmerzen und Uebelkeit, die in der Regel erst mehrere Stunden nachher auf-

treten. Nach einigen Tagen ist der Organismus gegen diese Wirkung abgestumpft. Es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aether. Seine Löslichkeit in Alkohol, die in der Kälte gering ist, wird bei 50° beträchtlich. Es verflüchtigt sich unter 100° etwas ohne Zersetzung. Die Tension seines Dampfes im Vacuum ist von *Lorm* = 5 Mm. bei 15°, 27 Mm. bei 87° und 30 Mm. bei 100° gefunden. In reinem Zustande zersetzt es sich nicht freiwillig. Wird es mehrere Tage einer Kälte von — 15° ausgesetzt, so verdickt es sich ohne zu erstarren; dagegen genügt eine hinreichend lange anhaltende Kälte von 20°, um es zum Krystallisiren zu bringen. Es wird von rauchender Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure (von 66°) und einem Ueberschuss des zu seiner Darstellung dienenden Säuregemisches in der Kälte gelöst und zersetzt. Königswasser löst es rasch unter Zersetzung. In Berührung mit conc. Natronlauge bildet es salpetersaures Salz. Die Detonations-Temperatur liegt höher als meistens angegeben wird (180°). Bei 185° findet nur Aufkochen und Verflüchtigung unter Entwicklung rother Dämpfe statt, selbst bei 241° erfolgt die Detonation nur schwierig, dagegen bei 257° sehr glatt und heftig. Bei Dunkelrothglühhitze nimmt es den sphäroidalen Zustand an und verflüchtigt sich ohne Detonation. Durch den Stoss detonirt es sehr heftig. Die Electricität ist ohne Wirkung darauf. (Compt. rend. 73, 42.)

Neue Thatsachen in Bezug auf das Selen. Von P. Guyot. — Eine Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff fällt von sauren und neutralen Salzlösungen nur das salpetersaure Silber, aus alkalischen Lösungen fällt sie eine gewisse Anzahl von Metallen, weil sich Selenwasserstoff bildet, der auf diese Lösungen einwirkt. Alle diese Niederschläge sind Selenüre Mit Jod giebt die Lösung ein leicht krystallisirbares Selenjodür.

(Compt. rend. 72, 685.)

Ueber ein neues flüssiges Feuer. Von Demselben. — Wenn man in einer verkorkten Flasche, Brom und überschüssige Schwefelblumen zusammenbringt und den Brei durch Asbest filtrirt, erhält man ein röthliches an der Luft rauchendes Oel, welches ähnlich wie Chlorschwefel riecht und die Zusammensetzung SBr_2 hat. Beim Behandeln mit gewöhnlichem Ammoniak, findet anfänglich keine Einwirkung statt, aber bald tritt Aufkochen und Entwicklung von Strömen sehr dicker, weisser Dämpfe ein. Mit Schwefelkohlenstoff lässt es sich zu einer klaren rothen Lösung mischen, Ammoniak wirkt auf diese Lösung in derselben Weise ein, aber die freiwerdende Wärme reicht nicht hin den Schwefelkohlenstoff zu entzünden, er siedet nur aber brennt nicht. Wenn man aber vor dem Zusatz von Ammoniak der Lösung ein Stück Phosphor zusetzt, so findet nachher Entzündung statt. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Petroleum angewandt werden. (Compt. rend. 72, 685.)

Untersuchungen über die Bildung der Gallussäure. Von Sacc. — Der Verf. hat aus 100 Grm. Galläpfelpulver 43 Grm. reines trocknes Tannin erhalten. Andererseits gab dasselbe Pulver nach der Zersetzung des Tannins durch Gährung 50 Proc. reine trockne Gallussäure. Da hiernach, wie übrigens vor langer Zeit auch schon Stenhouse bemerkte, beim Uebergang des Tannins in Gallussäure eine Gewichtszunahme stattfindet, so muss man annehmen, dass dabei nur einfach Wasser aufgenommen wird und dass das Tannin ein Anhydrid der Gallussäure ist.

(Compt. rend. 72, 766.)

Zur Constitution der Allylverbindungen. Von Friedrich Geromont. — Allylbromür verbindet sich so leicht mit Bromwasserstoff, dass bei Anwendung sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure die Reaction in zugeschmolzenen Röhren bei 100° in wenigen Minuten der Hauptsache nach vollendet ist. Es entstehen zwei isomere Bromüre $C_3H_6Br_2$, welche durch sehr häufiges Fractioniren zu trennen sind. Das niedriger siedende Bromür ist das bekannte Propylenbromür. Das höher siedende Bromür, etwa $^2/_3$ der ganzen Menge, betrachtet Verf. als

$$CH_2Br-CH-CH_2Br$$

und nennt dasselbe demgemäss *Trimethylenbromür*. Dasselbe siedet constant bei 160—163° (unter 719 Mm. Druck, nicht corrigirt), und hat bei 0° das spec. Gew. 2,0177. Während das Propylenbromür mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge Allylen giebt, giebt das Trimethylenbromür nur Allyläthyläther. — Trimethylenbromür giebt mit Silberacetat und Eisessig Eisessigsäure-Trimethylenäther, eine farblose, äusserst schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die unter 717 Mm. Druck bei 203—205° (nicht corr.) siedet. — Der durch Verseifen dieses Aethers mit Baryumhydrat erhaltene Trimethylenglycol ist eine dicke süss schmeckende, nach vorläufiger Beobachtung zwischen 208 und 218° siedende Flüssigkeit. (Ann. Ch. Pharm. 158, 369.)

Notiz über Eugenol und Bimethoxybenzoesäure. Von C. Graebe und E. Borgmann. — Wird der durch Erwärmen von Eugenolnatrium mit Jodmethyl erhaltene Methyläther, eine farblose bei 237—239° siedende Flüssigkeit, in Eisessig gelöst mit 2 Theile gepulvertem Kaliumbichromat 2—3 Tage lange auf dem Wasserbad erwärmt, so entsteht *Bimethoxybenzoesäure* $C_6H_3(OCH_3)_2CO_2H$. Dieselbe gleicht sehr der Anissäure, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; krystallisirt und sublimirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 179—180°; zerlegt Carbonat und färbt Eisenchlorid nicht Das *Silbersalz*, $C_9H_9O_4Ag$, löst sich schwer in kaltem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln. — Durch Oxydation des Eugenoläthyläthers, der bei 251° und nicht bei 240°, wie Cahours angiebt, siedet, entsteht eine der Bimethoxybenzosäure ähnliche Säure. Es gelang Verf. nicht, das Eugenol direct zu einer Säure zu oxydiren. Bei Behandlung mit Kaliumbichromat oder freier Chromsäure und Eisessig entsteht eine braune amorphe, chromhaltige Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol und andern Lösungsmitteln, die beim Erhitzen Kohlensäure und Wasser ausgiebt und reines Chromoxyd hinterlässt.

(Ann. Chem. Pharm. 158, 282.)

Ueber Buttersäure verschiedenen Ursprungs. Von C. Grünzweig. — Die Buttersäure der Kuhbutter ist Normalbuttersäure. Die Buttersäure des Johannisbrods ist Isobuttersäure; ausserdem enthält das Johannisbrod Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Benzoesäure. In dem Destillat der Tamarinden, in welchem v. Gorup-Besanez Buttersäure vermuthete, fand Verf. nur Essigsäure. Die bei der Oxydation des Coniins entstehende Buttersäure ist Normalbuttersäure.

(Ann. Chem. Pharm. 158, 117.)

Ueber die Dibrombenzolsulfosäure.

Von Adolf Wölz.

Im Heft 10 (Jahrgang 1871) dieser Zeitschrift S. 302 werden von R. Douglas Williams ein Sulfoderivat des Dibrombenzols und einige Salze desselben beschrieben.

Ich habe auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig, in der Absicht ein dreiatomiges Phenol und eine der Tricarbonsäuren des Benzols vom Dibrombenzol ausgehend, synthetisch zu erhalten, schon vor längerer Zeit die gleiche Säure dargestellt und meine Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den von Williams gemachten überein.

In einigen Puncten, namentlich hinsichlich des Krystallwassers, weichen sie indess von jenen ab und ich glaube deshalb, die bezüglichen Beobachtungen meinerseits seinen Bemerkungen anfügen zu sollen. Zunächst ergeben meine Beobachtungen für die Säure einen Gehalt von 3 Mol. Krystallwasser. Allerdings giebt die Säure auf 100° erhitzt nur 2 Mol. Wasser ab. Die weitere Untersuchung jedoch ergab, dass die so getrocknete Säure noch Wasser enthält, das sich freilich wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säure, bei einer Temperatur über 120°, nur schwer direct bestimmen lässt.

Ein Versuch, indirect durch eine Brombestimmung zum Ziel zu gelangen, ergab Zahlen, die ziemlich genau für 3 Mol. Wasser stimmen.

Den Schmelzpunct der auf 100° erhitzten Säure fand ich etwas höher als Williams, doch ist darauf kein besonderer Werth zu legen, wie auch jener bemerkt, der Schmelzpunct der wasserhaltigen Säure liegt bei 97—98°.

Von den Salzen der Säure wurden folgende dargestellt und untersucht.

Baryumsalz $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Ba$. Aus der freien Säure und kohlensaurem Baryum erhalten, bildet sehr schöne, zarte, perlmutterglänzende, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich anscheinend rhombische Blätter.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

Kaliumsalz $C_6H_3Br_2SO_2OK. + H_2O$. Aus dem Baryumsalz mit schwefelsaurem Kalium erhalten, bildet das Salz glänzende, büschelig zusammengeordnete Nadeln, die in Wasser, auch in Alkohol, leicht löslich sind.

Calciumsalz $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Ca + 9H_2O$. Aus der freien Säure mit kohhlensaurem Calcium erhalten, bildet seideglänzende, zu Büscheln vereinigte, in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich, lösliche Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern.

Das von Williams erhaltene Salz enthält nur 4 Mol. Krystallwasser.

Bleisalz $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Durch Sättigen der Säure mit basisch kohlensaurem Blei erhalten, bildet das Salz in Wasser nicht sehr leicht lösliche, anscheinend rhombische Blättchen.

Kupfersalz $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Cu$. Aus dem Baryumsalz mit schwefelsaurem Kupfer erhalten, bildet glänzende, langgezogene, in Wasser sehr lösliche Blätter von der Farbe der Kupfersalze. Das Salz verwittert an der Luft so rasch, dass die Bestimmung des Krystallwassergehalts schwierig ist. Die erhaltenen Zahlen weisen auf einen sehr grossen Gehalt, 14 Mol., hin.

Es scheint, dass dieses Salz unter verschiedenen Umständen mit verschiedenem Gehalt an Wasser krystallisiren kann.

Ammoniumsalz $C_6H_3Br_2SO_2O.NH_4$. Wurde aus der freien Säure und kohlensaurem Ammonium erhalten und bildet so, aus concentrirter Lösung krystallisirt, glänzende Nadeln, langsam krystallisirt, derbe, scharfkantige tafelförmige, in Wasser sehr lösliche Krystalle. Der Krystallwassergehalt wurde nicht bestimmt.

Nach meinen Beobachtungen bin ich überzeugt, dass die von Williams und mir dargestellte Säure mit der von Schmitt schon vor Jahren erhaltenen nur isomer, nicht identisch ist.

Es mögen im Anschluss hieran noch die freilich wenig günstigen Resultate meiner Versuche über die Darstellung eines 3 atomigen Phenols aus einer Benzoltricarbonsäure Erwähnung finden.

Zur Darstellung des Phenols wurde eine ziemliche Quantität des Kaliumsalzes der Sulfosäure in verschiedenen Portionen in schmelzendes Kalihydrat eingetragen. Die Versuche wurden bei verschiedener Temperatur vergenommen, geben aber so ziemlich das nämliche Resultat, nämlich eine sehr geringe Ausbeute eines braunen zähen Products, dessen Lösung mit Eisenchlorid schmutzig violette Reaction gab.

Der Sublimation im Kohlensäurestrom unterworfen, zersetzte sich der grössere Theil dieses braunen Productes, ein anderer sublimirte und setzte sich im kälteren Theil der Röhre in Tropfen ab, die beim Erkalten erstarrten. Da dieses Product augenscheinlich noch nicht rein war und ausserdem die Ausbeute in gar keinem Verhältniss zum verbrauchten Material stand, wurden die Versuche aufgegeben.

Zur Darstellung der Tricarbonsäure wurde das wasserfreie Kaliumsalz nach der von W. Jrelan (d. Z. N. F. 5, 164, 612) angegebenen Methode mit Cyankalium innig gemischt, der Sublimation im Kohlensäurestrom unterworfen und dabei neben ziemlich viel in nadligen Krystallen anschiessendem schwefel- und schwefligsaurem Ammoniak eine geringe Menge eines öligen Productes erhalten. Mit alkoholischem Kali behandelt entwickelte dieses deutlich Ammoniak. Aus der alkoholischen Lösung desselben schieden sich nach und nach einige wenige nadelförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunct ungefähr bei 112° liegt. Sie erwiesen sich in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Die erhaltene Quantität reichte zur Analyse nicht zu; ich kann daher nur die Vermuthung aussprechen, dass diese nadelförmigen Krystallen das Tricyanid sind. Der Versuch wurde sehr oft wiederholt, die gesammelten öligen Producte gemeinsam der Digestion mit alkoholischem Kali am aufwärts gerichteten Kühler unterworfen.

Die Zersetzung ging sehr langsam vor sich. Es wurde auf diese Weise schliesslich eine sehr geringe Menge von noch unreinen nadelförmigen Krystallen erhalten, die durch Auflösen in Wasser gereinigt wurden. Die erhaltene Verbindung zeigte stark sauren Charakter, bildete kleine in heissem Wasser leicht lösliche, beim Erkalten sich beinahe quantitativ wieder abscheidende Nadeln. Der Schmelzpunct der Säure ist ihrer leichten Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur wegen schwer zu bestimmen. Leider war die Menge der erhaltenen Säure zu einer näheren Untersuchung nicht hinreichend. Durch Verarbeitung mehrerer Pfunde von Dibrombenzol hätte ich mir vielleicht 1—2 Grm. derselben verschaffen können, aber der Zweck meiner Arbeit war, bestimmten Aufschluss über die Stellung der Carboxylatome in den beiden von Baeyer beschriebenen Isomeren der Trimesinsäure zu erhalten. Das der Parareihe angehörende Dibrombenzol kann nämlich nur eine Sulfosäure 1 : 3 : 4 liefern und in der daraus erhaltenen Tricarbonsäure müssen die Carboxylatome dieselbe Stellung haben. Ein Process der so wenig glatt verläuft wie der beschriebene und bei welchem eine aussordentlich geringe Ausbeute erzielt wird, scheint mir für theoretische Schlüsse keine genügende Grundlage zu sein.

Tübingen, October 1871.

Ueber den normalen Butylalkohol.

Von Ad. Lieben und A. Rossi.

(Ann. Ch. Ph. 158, 137.)

Das bereits diese Zeitschr. N. F. 5, 511 gegebene Referat über die hauptsächlichsten Resultate der Verf. wird ergänzt durch die nachfolgenden Einzelheiten.

Die *Darstellung des normalen Butyraldehyds* durch Destillation eines Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Calcium erfordert zunächst die Verwendung möglichst reinen buttersauren Salzes. Die durch Gährung bereitete Buttersäure enthält niedriger und höher siedende Säuren, die durch Destillation nur theilweise zu entfernen sind. Wird dann die Fraction 155—165°, oder besser noch 159 bis 164° in Wasser gelöst, die von etwa vorhandenem unlöslichem Oel getrennte Lösung mit Kalkmilch gesättigt und dann abgedampft, so scheidet sich das buttersaure Calcium wie Schaum an der Oberfläche der Lösung ab und kann abgeschöpft werden; das Concentriren der Lösung und Abschöpfen des Calciumsalzes setzt man je nach der Reinheit der angewandten Buttersäure mehr oder minder

lang fort; die letzten Mutterlaugen geben meist unreines Calciumsalz. Der Siedepunkt einer aus so erhaltenem Calciumsalz abgeschiedenen Buttersäure lag bei 163,2° unter dem auf 0° reducirten Druck von 748,7 Mm.

Zur Darstellung des Butyraldehyds destilliren Verf. ein inniges Gemenge von reinem Calciumbutyrat und Calciumformiat in Portionen von 10 Grm. aus kleinen Glasretorten; durch fractionirte Destillation des Rohproductes wird das Aldehyd abgeschieden; was nach wiederholten Destillationen zwischen 70 und 80° übergeht, ist annähernd reines Butyraldehyd, dessen Menge beiläufig die Hälfte des Rohdestillates bildet. Im Uebrigen enthält das Rohdestillat hauptsächlich Substanzen, die über 130° sieden, dagegen nur sehr geringe Mengen anderer Aldehyde, und zwar von letzteren um so weniger, je reiner das angewandte buttersaure Calcium war. Die Reinigung des Aldehyds durch Bisulfit verwerfen Verf. vollständig, einerseits wird dadurch doch keine Trennung von etwa vorhandenen andern Aldehyden erreicht, andererseits läuft man Gefahr, das Product theilweise oder ganz zu verlieren. Verf. halten es für weniger wahrscheinlich, dass das Bisulfit selbst das Aldehyd zerstöre, schreiben vielmehr dessen Veränderung, bei der sich höher siedende Substanzen bilden, den gewöhnlich zur Abscheidung des Aldehyds aus der krystallinischen Verbindung angewandten Mitteln zu.

Zur *Ueberführung des Butyraldehyds in Butylalkohol* werden 10 Grm. des ersteren mit 250 Grm. Wasser versetzt, dann successive in Portionen von 100 Grm. 700 Grm. einprocentiges Natriumamalgam und zugleich mit jeder Portion des letzteren die äquivalente Menge Schwefelsäure zugesetzt, so dass die Reaction der Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt. Nach beendigter Einwirkung wird zur Entfernung des Natriumfulfats abdestillirt, und das Destillat wieder wie oben portionenweise mit 300—400 Grm. Natriumamalgam und der äquivalenten Menge Schwefelsäure behandelt. Die weitere Behandlung ist bereits früher mitgetheilt. Es gelingt leicht, aus der zwischen 113 und 117° destillirenden Fraction reinen Butylalkohol zu isoliren; die vollständige Entwässerung desselben wird nicht durch Digestion mit geschmolzenem Caliumcarbonat erreicht, besser durch Digestion mit Kalk oder Baryt und darauffolgende *wiederholte*[1]) Destillation über Natrium. Am allerreinsten erhält man den Butylalkohol, wenn man aus demselben zuerst reines Butyljodür darstellt, dieses in Butylacetat überführt und endlich letzteres wieder verseift.

Der *normale Butylalkohol* riecht ähnlich wie der Gährungsbutylalkohol, jedoch etwas schwächer und geistiger; er erfordert einen grossen Ueberschuss von Wasser, um sich darin zu lösen, löst sich

---

1) Das Trocknen der Alkohole durch Destillation über Natrium wird weit vollständiger durch eine mehrmalige Destillation über kleine Mengen von Natrium erreicht als durch einmalige Destillation über eine weit grössere Menge Natrium.



dagegen in concentrirter Salz- oder Bromwasserstoffsäure. Er siedet bei 116° unter dem auf 0° reducirten Druck von 740 Mm. Sein specifisches Gewicht, bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen, ist

bei:	0°.	20°	40°	98°,7	98°,9
	0,8239	0,8105	0,7994	0,7738	0,7735.

Bei Einwirkung von Natrium entsteht in glänzenden Nadeln krystallisirtes Natriumbutylat. Das in Oelbad gegen 240° erhitzte bemerkenswerthe stabile Butylat scheint der Formel C_4H_9ONa zu entsprechen. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung des normalen Butylalkohols mit Jod und Kali entsteht Jodoform.

Butylchlorür, C_4H_9Cl, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; Siedegrad 77°,6 unter dem auf 0° reducirten Druck von 741,3 Mm.; specif. Gewicht[1]) 0,9074 bei 0°, 0,8874 bei 20°. — *Butylbromür*, C_4H_9Br, siedet bei 100°,4 unter dem auf 0° reducirten Druck von 744 Mm.; specif. Gewicht 1,306 bei 0°, 1,2792 bei 20°, 1,2571 bei 40°. — *Butyljodür*, C_4H_9J, siedet bei dem auf 0° reducirtem Druck von 738,2 Mm. bei 129°,6; specif. Gewicht 1,643 bei 0°, 1,6136 bei 20°, 1,5894 bei 40°. — *Butyläthyläther*, $C_4H_9O.C_2H_5$, entsteht bei Einwirkung von Natriumalkoholat oder alkoholischem Kali auf Brom- oder Jodbutyl. Zur Reinigung wurde das zuerst erhaltene Destillat zweimal hintereinander aus einem Salzwasserbad über Chlorcalciumpulver destillirt, nachdem auf diese Weise der gröste Theil des Alkohols entfernt war, mittelst wässriger Chlorcalciumlösung der Butyläthyläther abgeschieden und noch mit frischer Chlorcalciumlösung zweimal gewaschen, dann getrocknet und fractionirt. Er siedet bei 91°,7 unter dem auf 0° reducirten Druck von 742,7 Mm.; specif. Gewicht 0,7694 bei 0°, 0,7522 bei 20°, 0,7367 bei 40°. — Bei Darstellung dieses Aethers — und ebenso bei Einwirkung von Silbersalzen auf normales Jodbutyl — entsteht als Nebenproduct *Butylen*. Die Quantitäten des letzteren sind indessen weit geringer als diejenigen, welche unter analogen Umständen aus den *nicht normalen* Jodbutylen entstehen. Unter den nämlichen Bedingungen, unter welchen *Butlerow* aus Gährungsbutyljodür 80 oder 90 Proc. der theoretischen Menge Butylen erhielt, wurde nur 1/3 des angewandten Jodbutyls in Butylen verwandelt, während der Rest Butyläthyläther lieferte. Das aus dem normalen Jodbutyl entstehende Butylen verbindet sich mit Jodwasserstoff zu secundärem Pseudobutyljodür. — Verf. haben sich überzeugt, dass selbst aus Jodäthyl durch Einwirkung von alkoholischem Kali Aethylen, freilich nur in geringer Menge, entsteht. — *Butylacetat*, $C_2H_3O_2.C_4H_9$, wird erhalten durch Einwirkung von Jod- oder Brombutyl auf ein Gemenge von Silberacetat und Eisessig, riecht sehr angenehm fruchtartig, siedet bei 125°,1 unter dem auf 0° reducirten Druck von 740 Mm.; specif. Gewicht 0,9000 bei 0°, 0,8817 bei 20°, 0,8659 bei 40°. — *Butyl-*

---

3) Alle Besimmungen des spec. Gew.'s sind bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, aber nicht auf den leeren Raum reducirt.



butyrat, $C_4H_7O_2.C_4H_9$, dem Acetat analog dargestellt, siedet bei 165°,5 unter dem auf 0° reducirten Druck von 735,7 Mm.; specif. Gewicht 0,8885 bei 0°, 0,8717 bei 20°, 0,8570 bei 40°. — *Butylcyanür*, C_5H_9N, zu erhalten durch zweitägiges Erhitzen von Chlor-, Brom- oder Jodbutyl mit Cyankalium und 85procentigem Alkohol auf 110°, siedet bei 140°,4 unter dem auf 0° reducirten Druck von 739,3 Mm.; specif. Gewicht 1,8164 bei 0°. Es besitzt einen sehr wiederwärtigen Geruch, der möglicherweise von einer Verunreinigung durch das isomere Butylcarbylamin herrührt. — Zur Darstellung des *Butylamins* wurde Chlorbutyl mit überschüssigem Kaliumcyanat und Alkohol von 85 Proc. zwei Tage lang auf 100 bis 110° erhitzt, sodann die alkoholische Lösung mit festem Kali versetzt und zwei Tage lang am Rückflusskühler, der andererseits durch Quecksilber abgesperrt war, gekocht, schliesslich die gebildeten Basen aus der alkalischen Flüssigkeit abdestillirt. Beim Verdampfen des mit Salzsäure neutralisirten Destillats bleiben Salmiak und die Chlorhydrate des Mono-, Di- und Tributylamins. Letztere werden durch starken Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, der sehr hygroscopische Rückstand noch warm rasch mit Kalk gemengt, das Gemenge in ein kurzes Verbrennungsrohr gebracht, dessen vorderster Theil Stücke von wasserfreiem Baryt enthält, und daraus die freien Basen abdestillirt. Die nämlichen Basen entstehen auch als Nebenproduct, wenn man das nach obiger Angabe bereitete Butylcyanür, ohne dasselbe vorher zu reinigen, mit Aetzkali kocht; es bleibt dann ein Rückstand valeriansaures Kalium, während die Butylamine abdestiliren, die ihre Entstehung vermuthlich einer Verunreinigung des angewandten Cyankaliums mit Kaliumcyanat verdanken. Durch fractionirte Destillation des Basengemischs wurde nur das Butylamin völlig, Di- und Tributylamin dagegen nur annähernd rein erhalten. — Das *Butylamin*, $NH_2.C_4H_9$, ist eine sehr hygroscopische, wasserhelle, stark ammoniakalisch riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Dämpfe auf der Haut das Gefühl der Wärme erzeugen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur werden Kork und Kautschuk von seinen Dämpfen stark angegriffen. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; seine Lösung fällt Blei-, Aluminium-, Magnesium-, Kupfer- und Silbersalze; die mit Kupfer- und Silbersalzen entstehenden Niederschläge lösen sich im Ueberschuss der Base, und ebenso scheint sich auch der Thonerdeniederschlag zu verhalten. Der Siedepunct wurde bei 75°,5 unter 740 Mm. Druck gefunden, doch war er nicht ganz constant; specif. Gewicht 0,7553 bei 0°, 0,7333 bei 26°. Das *Chloroplatinat*, $2(NH_2.C_4H_9.HCl) + PCl_4$, bildet goldgelbe Krystallblätter, wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in warmem Wasser, auch in Alkohol löslich. — Das Chloroplatinat des gegen 160° siedenden *Dibutylamins*, $2(NH(C_4H_9)_2.HCl) + PCl_4$, bildet lange gelbe Nadeln, die in warmem Wasser schmelzen, ehe sie sich lösen, und in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. — Das gegen 280° siedende *Tributylamin* mischt sich nicht mehr mit Wasser, löst sich in Salzsäure

und wird aus dieser Lösung durch Kali gefällt. Sein *Chloroplatinat*, $2(N(C_4H_9)_3,HCl) + PCl_4$, bildet zu Gruppen vereinigte, kleine Nadeln, die in warmem Wasser schmelzen, wenig in kaltem, etwas mehr in warmem Wasser und auch in Alkohol löslich sind.

Darstellung und Eigenschaften des Triäthylphosphinoxyds.

Von J. M. Crafts und R. Silva.

(Chem. Soc. J. [2] 9, 629.)

Zur Darstellung bedienten sich die Verf. der Methode von Carius: Erhitzen von Jodäthyl mit Phosphor in Röhren auf 160° und Einwirkung von Alkohol auf das entstandene Product. Den dabei stattfindenden Process erklärt Carius durch die Gleichungen:

$$2P + 3C^2H^5J = P(C^2H^5)^4J + PJ^3$$
$$P(C^2H^5)^4J + C^2H^6O = P(C^2H^5)^3O + C^2H^5J + C^2H^6$$
$$PJ^3 + 3C^2H^6O = P(OH)^3 + 3C^2H^5J.$$

Diese Erklärung kann nicht richtig sein, denn sie steht weder hinsichtlich der Quantität noch der Qualität der Producte mit den Versuchsresultaten im Einklang. Das direct erhaltene Product kann nicht Tetraäthylphosphoniumjodür und Phosphorjodür sein, denn es ist nahezu unlösich in Wasser und wird selbst beim Kochen mit Wasser kaum zersetzt. Ueberdies haben die Verf. anstatt der Hälfte, fast die ganze Menge des Phosphors in Triäthylphosphinoxyd übergeführt. Die Verf. wollen ihre Versuche mit dem direct entstehenden krystallinischen Product später ausführlich mittheilen und bemerken nur, dass dasselbe stark gefärbt von Jod ist und seine Unlöslichkeit in Wasser und sonstigen Eigenschaften einer Beimischung von Jod verdankt, welches bei der ersten Einwirkung frei gmacht ist oder vielleicht sich mit den Körpern $P(C^2H^5)^3J^2$ und $P(C^2H^5)^4J$ in solcher Weise verbindet, dass Phosphor bei 180° nur äusserst schwer darauf einwirkt. Man versteht übrigens, dass die erstere der obigen Reactionen weiter gehen und der ganze Phosphor in Körper verwandelt werden kann, die im Stande sind Triäthylphosphinoxyd zu liefern, z. B.

$$PJ^3 + 3C^2H^5J = P(C^2H^5)3J^2 + 4J$$
$$PJ^3 + 3P(C^2H^5)_4J + 2J = 4P(C^2H^5)^3J^2$$
$$P(C^2H^5)^3J^2 + C^2H^5J = P(C^2H^5)^4J + 2J.$$

Die geeignetste Darstellungsmethode ist folgende: 2 At. Phosphor werden mit ungefähr fünfmal. Jodäthyl (1 Th. u. 13 Thl. C^2H^5J) in Röhren 24 Stunden auf 175—180° erhitzt. Wenn die Reagentien trocken sind, wird bei dieser Temperatur kein und selbst bei 190 bis

200⁰ nur wenig Gas entwickelt. Es können desshalb weite Röhren, die bis zu 300 Grm. Jodäthyl fassen, benutzt werden. Der Phosphor wird zuerst gelöst und dann vollständig in die amorphe Modification verwandelt und als fester Kuchen am Boden der Röhre abgeschieden. Um die Oberfläche desselben zu vergrössern müssen die Röhren in horizontaler Lage erhitzt werden. Immer, selbst bei 60stündigem Erhitzen bleibt bei Anwendung des obigen Verhältnisses oder des von Carius ein Rückstand von Phosphor. Das Product der Reaction besteht aus Krystallen von der Farbe des Jods, gemischt mit etwas Flüssigkeit, wenn überschüssiges Jodäthyl vorhanden ist auf einem Kuchen von rothem amorphem Phosphor. Die Krystalle wurden geschmolzen und die Flüssigkeit in eine Retorte gegossen, und um alles Jod in Jodäthyl zu verwandeln, der zurückgebliebene Phosphor gepulvert und auch in die Retorte geschüttet. Das Ganze wird dann mit 97proc. Alkohol gekocht, bis sich kein Jodäthyl mehr bildet und die Flüssigkeit farblos ist. Aus derselben scheidet sich eine weisse Masse aus, die wie es scheint aus dem Oxyd und dem Hydroxyd $P(C^2H^5)OH$ (?) verbunden mit Säuren des Phosphorsn und etwas Jod besteht. Dieser Rückstand wird aus einer kupferne Retorte mit 4 Th. festem Kalihydrat destillirt. Dabei entwickelt sich eine kleine Menge eines von Brom nicht absorbirbaren Gases (C^2H^6), etwas Phosporwasserstoff und Triäthylphosphin. Anfänglich destillirt Wasser über, später nahezu reines Triäthylphosphinoxyd, welches von dem Wasser durch Destillation getrennt werden kann.

Wahrscheinlich ist es der Körper $P(C^2H^5)^3J^2$, welcher durch die Einwirkung von Alkohol und Kalihydrat das Triäthylphosphinoxyd liefert

$$P(C^2H^5)^3J^2 + 2KOH = P(C^2H^5)^3O + 2KJ + H^2O$$

oder

$$P(C^2H^5)^3J^2 + C^2H^6O = P(C^2H^5)^3O + 2C^2H^5JH^2O.$$

Dabei kann sich kein Gas entwickeln. Die Zersetzung des Körpers $P(C^2H^5)^4J$ aber erfolgt nach Hofmann unter Entwicklung von Aethylwasserstoff

$$P(C^2H^5)^4J + KOH = P(C^2H^5)^3O + KJ + C^2H^6.$$

Durch Messung des entstandenen Gases liess sich deshalb bestimmen, dass die Verbindung $P(C^2H^5)^3J^2$ in viel grösserer Menge entstanden war.

Der Verf. führt die Zahlen von drei Versuchen an, woraus sich ergibt, dass mehr als $^4/_5$ des angewandten Phosphors in das Oxyd übergeht und dass beträchtlich mehr Oxyd erhalten wird, als sich nach der von Carius aufgestellten Theorie des Processes berechnet.

Eigenschaften des Triäthylphosphinoxyds. Den Angaben von Hofmann ist nur wenig hinzuzusetzen. Siedepunct (nicht corr.) 242⁰,8—243⁰. Der Krystallisationspunct liegt bei 51⁰,9. Es ist sehr hygroskopisch und Spuren von Wasser erniedrigen den Siedepunct und Erstarrungspunkt sehr. Mit den Wasserdämpfen ist es nur sehr wenig flüchtig.

Verschiedene Versuche Triäthylphosphin aus dem Oxyd zu er-

halten, waren ohne Erfolg. Bei der Einwirkung von Zink auf die alkalische Lösung des Oxyds entsteht keine Spur davon. Metalle und selbst das Natrium reduciren, wie bekannt das Oxyd nicht, das Sulfid kann allerdings dadurch reducirt werden, aber das Oxyd liess sich nicht in das Sulfid verwandeln. Sshwefelwasserstoft ist ohne Wirkung darauf. Schwefel löst sich beim Kochen damit zuerst in kleiner Menge mit vorübergeher schön blauer Farbe auf, aber bei längerem Kochen entsteht keine schweflige Säure und kein Sulfid.

Gegen Chlor ist das Oxyd sehr beständig. Weder auf die wässrige Lösung noch auf das wasserfreie Oxyd bei 100° wirkt es ein, erst bei 180—200° findet bemerkbare Einwirkung unter Salzsäurebildung statt. Das Product zersetzt sich bei der Destillation grösstentheils. — Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° ebenfalls nicht ein. Als aber 72 Grm. Brom und 24 Grm. des Oxyds mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurden, fand Reaction statt, die nach vierstündigem Erhitzen auf 190° nahezu beendigt war. Das so erhaltene Product liess sich im Vacuum fast ohne Zersetzung destilliren. — Jod verbindet sich mit dem Oxyd in wässriger Lösung und entzieht dieser einen grossen Theil, mit welchem es eine flüssige Lösung bildet, der durch Behandeln mit Wasser das Oxyd wieder entzogen werden kann. Beim Kochen mit Wasser gibt eine solche Lösung Jod ab.

Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Triäthylphosphinoxyd. Mit Salzsäuregas zersetzt sich das Oxyd nicht, sondern löst nur eine mit der Temperatur und der Tension wechselnde Menge des Gases auf. Dabei bildet sich keine Spur von Wasser und kein Triäthylphosphinchlorid. Beim Erhitzen gibt das bei irgend einer Temperatur mit Salzsäure gesättigte Oxyd einen Theil des Gases wieder ab. Ebenso im trocknen Luftstrom. Das bei 180—190° mit Salzsäuregas gesättigte Oxyd enthielt 22,8 Proc. HCl, ein anderes Mal enthielt das bei 180° gesättigte 24,2 Proc. HCl, und dieses Product erstarrte bei 122°,7 zu einer harten krystallinischen Masse. Diese Producte verlieren einen Theil ihrer Salzsäure beim Erhitzen in einem Luftstrom und bei der Destillation an der Luft oder im Vacuum. Bei der Destillation an der Luft fangen sie bei 250° an zu sieden, aber zeigen keinen constanten Siedepunct. Das letztere Product enthielt nach der Destillation im trocknen Luftstrom nur noch 15,1 Proc. ClH und krystallisirte bei 98°,5, das erstere enthielt nach der Destillation unter einem Druck von 3 Zoll Quecksilber, wobei es ganz zwischen 170 und 180° überging, 15,79 Proc. HCl und krystallisirte bei 96°,5, dabei stieg aber das Thermometer auf 96°,9.

Wenn sich eine bestimmte Verbindung bildet, so ist es wahrscheinlich, dass sie die Zusammensetzung $P(C^2H^5)^3Cl.OH = P(C^2H^5)^3O + ClH$ (entsprechend 21,4 Proc. ClH) hat. Ein Körper von annähernd dieser Zusammensetzung wurde bei der Destillation der oben beschriebenen Körper in schönen seideartigen, dem Schwefelsäure-An-

hydrid ähnlichen Nadeln erhalten. Sie bildeten sich durch Sublimation und füllten die Retorte vollständig, aber sie waren sehr leicht und wurden mehrmals in grosser Menge erhalten. Sie verschwinden augenblicklich, wenn die Temperatur zu hoch steigt oder eine Spur von Feuchtigkeit vorhanden zu sein scheint. Die günstigsten Bedingungen zu ihrer Bildung scheinen zu sein, wenn man einen Strom von ganz trocknem Salzsäuregas gemischt mit Luft sehr langsam in die im Oelbade auf ungefär 100° erhitzten oben beschriebenen Producte leitet. Diese Krystalle erstarren nach dem Schmelzen bei 127°,5. Alle diese salzsäurehaltigen Producte lösen sich leicht in Wasser und die Lösungen liefern mit Kalilauge wieder reines Oxyd. Beim Erhitzen mit Zinkfeile entwickelt sich Wasserstoff und das Oxyd destillirt über, aber es entsteht keine Spur von Triäthylphosphin.

Durch Erhitzen des Oxyds mit starker (64proc.) Bromwasserstoffsäure in Röhren wurde ein Product erhalten, welches unter dem Druck von 2 Zoll Quecksilber nahezu constant bei 205—210° destillirte. Es enthielt nur 32,17 Proc. Br, während die Formel $P(C^2H^5)^3O + HBr$. 37,21 Proc. verlangt. Nach abermaliger Destillation bei 198—203° unter dem Druck von 1½ Zoll Quecksilber enthielt es nur noch 31,16 Proc. Br.

Bei einem anderen Versuche wurde das wasserfreie Oxyd bei 150° mit Bromwasserstoffgas gesättigt. Dabei entstand kein Wasser. Das Product begann unter gewöhnlichem Luftdruck bei 260° zu sieden und ungefähr die Hälfte ging zwischen 270 und 300° über. Bei 310° war noch ein Rückstand in der Retorte, der anfing sich zu zersetzen.

Man sieht, dass die Wasserstoffsäuren sich mit dem Oxyd in derselben Weise wie mit Wasser verbinden und dass nur in Ausnahmsfällen eine Verbindung von einfacher chemischer Formel erhalten werden kann. Aus diesem Grunde ist auch das Studium der Substitutionsproducte sehr schwierig und diese müssen vorher von den Säuren befreit werden, bevor man versuchen kann sie rein zu erhalten.

Einwirkung von Chlor auf das Aldehyd.

Von Ad. Wurtz.

(Compt. rend. 73, 528.)

In Folge der Zweifel, die Krämer und Pinner an der Richtigkeit der Angaben des Verf. ausgesprochen haben, dass sich bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloracetyl und ein gegen 120° siedendes Product $C^4H^7ClO^2$ bilde, hat der Verf. seine Versuche

wiederholt, und um die Reaction zu mässigen, das Aldehyd mit dem 10fachen Gewicht Chlorkohlenstoff verdünnt. Leitet man in dieses Gemenge, während es dem Sonnenlicht ausgesetzt und mit Eiswasser abgekühlt wird, Chlorgas, bis es stark gelb gefärbt ist, so lassen sich die beiden erwähnten Körper leicht darin nachweisen. Zu dem Zwecke entfärbt man es erst durch Schütteln mit Quecksilber bei gleichzeitiger Abkühlung und unterwirft es dann der Destillation. Die Flüssigkeit entwickelt Salzsäure und fängt unter 50^0 an zu sieden. Dann steigt das Thermometer schneller oder langsamer auf 77^0, den Siedepunct des Chlorkohlenstoffs. Bei einer Darstellung wurden aus 20 Grm. Aldehyd nach mehrmaliger fractionirter Destillation 20 Grm. einer unter 70^0 siedenden Flüssigkeit erhalten. Diese bestand aus einem Gemenge von Chlorkohlenstoff und Chloracetyl, wovon ersterer in grösserer Menge darin enthalten war. Es wurden daraus nur 2 Grm. vom constanten Siedepunct des Chloracetyls erhalten. Bei anderen Darstellungen war die Ausbeute etwas grösser. Es ist sehr schwer, das Chloracetyl ganz frei von Chlorkohlenstoff zu erhalten, aber es wurde sicher erkannt durch seine Zersetzung mit Wasser und seine Einwirkung auf Anilin, bei welcher Acetanilid entstand, das durch Umkrystallisren aus Alkohol gereinigt und analysirt wurde. Es schmolz bei 113^0.

Nach dem Abdestilliren des Chlorkohlenstoffs blieb eine Flüssigkeit deren Siedepunct allmälig stieg. Die schweren flüchtigen Körper hat der Verf. nicht näher untersucht, wohl aber durch fractionirte Destillation daraus die gegen 120^0 siedende Verbindung $C^4H^7ClO^2$ abgeschieden und analysirt. Bei den verschiedenen Operationen wurde eine ansehnliche Menge davon erhalten. Der Verf. glaubt, dass sie nach einer der beiden Formeln $CH^3 - CH <{}^{O}_{O}> CCl - CH^3$ oder $CH^3 - \underbrace{CHO - CClO} - CH^3$ constituirt sei. Auf jeden Fall trennen sich die beiden Molecüle, wenngleich langsam wieder, wenn man die Verbindung mit Wasser behandelt. Sie sinkt darin unter und löst sich nach einigen Tagen auf. In der Lösung ist Salzsäure, Essigsäure und ein Körper der Silberlösung reducirt und penetrant riecht. 5 Grm. von denen beim Behandeln mit Wasser nach 2 Tagen nur noch 0,3 Grm. ungelöst waren, lieferten 1,48 Grm. Chlorkalium und 4,2 Grm. unreines, nach dem Umkrystallisiren 3,2 Grm. reines essigsaures Silber, welches analysirt wurde.

Diese Zersetzung beweist, dass der Körper auf keinen Fall, wie Krämer und Pinner „auf den ersten Blick sehen" (Berichte der chem. Gesellschaft. 1870, 385) nach der Formel $CH^2Cl.COH + CH^3.COH$ constituirt ist.

Directe Substitution der Alkoholradicale für den Wasserstoff im Phosphorwasserstoff.

Von A. W. Hofmann.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 205, 372, 430, 605.)

Phosphorwasserstoff wurde unter Druck in Gegenwart eines Alkoholjodids entwickelt. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dass man zunächst eine kleine Menge (10 Grm.) Jodphosphonium in ein starkes Glasrohr einbrachte; alsdann in einer engeren Röhre etwa die dreifache Menge (30 Gr.) Jodäthyl mit etwas Wasser übergoss und diese engere Röhre in die weitere einschob. Nach den Zuschmelzen liess man die Röhre in horizontaler Lage mehrere Stunden lang bei einer zwischen 160—180° schwankenden Temperatur digeriren. Bei wiederholter Beobachtung zeigte es sich, dass das Volum des Jodäthyls allmälig abnahm, aber selbst nach zehnstündigem Erhitzen war das Jodäthyl noch keineswegs vollständig verschwunden. Die Röhre wurde nun geöffnet; es entwickelten sich reichliche Mengen Phosphorwasserstoff, sowie anhaltende Ströme von Jodwasserstoff, und nachdem das nicht angegriffene Jodäthyl abdestillirt war, blieb eine stark jodwasserstoffsaure, vollkommen farblose Lösung, welche beim Abdampfen zu einem Syrup eintrocknete. Auf Zusatz von Alkali entwickelte sich aus der vollkommen geruchlosen Flüssigkeit alsbald der wohlbekannte Geruch der Phosphorbasen, deren Freiwerden überdies sowohl durch die charakteristische Schwefel- als auch Schwefelkohlenstoffreaction in unzweideutiger Weise nachgewiesen wurde. Beim Erwärmen der Flüssigkeit destillirte die Phosphorbase und schied sich auf der Oberfläche des mit übergegangenen Wassers als farblose durchsichtige Oelschicht ab. Die Menge, die zu Gebote stand, war zu gering, als dass Verf. durch Analyse oder Siedepunctbestimmung die Natur der gebildeten Base hätte feststellen können; er zweifelt nicht, dass sie zum grössten Theil aus Triäthylphosphin bestand. Aus der alkalischen Flüssigkeit, von welcher die Phosphorbase durch Destillation entfernt worden war, schieden sich beim Abdampfen ölige Tropfen aus, welche nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrten. Diese Krystalle besassen alle Eigenschaften des Triäthylphosphoniumjodids. Der Erfolg des Versuches war aber doch kein befriedigender. Offenbar steht die grosse Menge der freiwerdenden Jodwasserstoffsäure der glatten Umsetzung hindernd im Wege. Diese Jodwasserstoffsäure lässt sich durch eine einfache Modification des Versuches leicht beseitigen. Es ist bekannt, dass absoluter Alkohol beim Erhitzen mit Jodphosphonium unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff Jodäthyl und Wasser liefert. Die Röhre wurde daher in einem neuen Versuche, statt mit Jodphosphonium und Jodäthyl, einfach mit Jodphosphonium und Alkohol beschickt, indem man darauf rechnete auf die Weise

Phosphorwasserstoff und Jodäthyl unter den günstigsten Bedingungen mit einander in Wechselwirkung treten zu lassen. Der Erfolg hat diesen Erwartungen auf das Vollkommenste entsprochen. Nach achtstündigem Erhitzen auf 180° war die Umbildung vollständig vor sich gegangen. Die erkaltete Röhre zeigte sich mit einer prachtvollen schneeweissen Krystallmasse erfüllt, in welcher einzelne Krystallindividuen von vollendeter Ausbildung zu unterscheiden waren. Beim Aufschmelzen der Rohre entwich kaum eine Spur von Gas. Die Krystallmasse löste sich in Wasser zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit; es war also kein Jodäthyl vorhanden, allein die Flüssigkeit enthielt auch keinen Alkohol mehr, wenigstens entwickelten sich beim Sieden keine brennbaren Dämpfe. Die Krystalle erwiesen sich bei näherer Untersuchung als ein Gemenge von nahezu gleichen Theilen Triäthyl- und Teträthylphosphoniumjodid. Ihre Trennung bot keine Schwierigkeit. Auf Zusatz von Natriumhydrat schied sich das Triäthylphosphin als klare Schicht ab. Die Lösung gab beim Eindampfen schöne Krystalle der Teträthylphosphonium-Verbindung, welche nach zweimaliger Krystallisation vollkommen rein war. Das Triäthylphosphin, welches man mittelst des Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit abgehoben hat, ist chemisch rein. Aus drei bis vier Röhren erhielt Verf. bei diesen Versuchen eine hinreichende Menge (etwa 25 Grm.) um den Siedepunct bestimmen zu können. Derselbe erwies sich von dem ersten Augenblick an als vollkommen constant bei 128°. Es waren dem Triäthylphosphin also keine niedriger siedenden Producte, etwa Mono- oder Diäthylphosphin, beigemengt.

Das Verhältniss, in welchem man Alkohol und Jodphosphonium auf einander einwirken lässt, ist, wie dies wohl erwartet werden konnte, für den Erfolg des Versuchs von ausserordentlicher Bedeutung. Soweit die Erfahrungen im Augenblicke reichen, scheint bei dem Verhältniss von 1 Molecül Jodphosphonium zu 3 Molecülen Alkohol die Reaction am schnellsten und glattesten zu verlaufen. Man kann in diesem Falle, ohne dass man Explosionen zu fürchten hätte, die Beschickung der Röhren ganz ausserordentlich steigern. In einem Versuche wurden einer einzigen Röhre nicht weniger als 25 Gramm Jodphosphonium und 22 Gramm Alkohol anvertraut.

Noch war es nöthig einige besondere Versuche anzustellen, um über das Wesen des Processes näheren Aufschluss zu gewinnen. Ging dem Auftreten der Triäthyl- und Teträthylphosphoniumsalze in der That die Entstehung des Jodäthyls voran, oder hatten sich diese Verbindungen durch die directe Wechselwirkung zwischen Alkohol und Phosphoniumjodid gebildet? 1 Molecül Phosphoniumjodid könnte 3 oder 4 Molecüle Alkohol, unter Abscheiden von 3 oder 4 Molecülen Wasser, beziehungsweise in Triäthyl- oder Teträthylphosphoniumjodid verwandeln.

$$H_3P,HJ + 3(C_2H_5,HO) = (C_2H_5)_3P,HJ + 3H_2O.$$
$$H_3P,HJ + 4(C_2H_5,HO) = (C_2H_5)_4P, J + 4H_2O.$$

Um diese Frage zu entscheiden, wurden zwei ganz gleich beschickte

Röhren auf 180° erhitzt. Als man nach Verlauf von 4 Stunden die Digestion unterbrach, waren in beiden Röhren deutlich zwei Schichten wahrzunehmen. Die eine Röhre wurde nunmehr aufgeschmolzen; sie öffnete sich unter heftiger Detonation, indem sich Ströme von brennbarem Gase stürmisch entwickelten. Bei der Destillation gingen reichliche Mengen von Jodäthyl über, die rückständige Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen schöne Krystalle der beiden Phosphoniumsalze. Die zweite Röhre ward von Neuem erhitzt; nach Verlauf von weiteren 4 Stunden waren keine zwei Schichten mehr wahrzunehmen; der Inhalt der Röhre erstarrte beim Erkalten zu weisser Krystallmasse. Die Röhre enthielt kein Gas mehr, und bei der Destillation wurde keine Spur von Jodäthyl erhalten. Man darf also wohl schliessen, dass die Umsetzung in zwei Phasen erfolgt.

Eine Mischung von 1 Molecül Jodphosphonium mit 3 Molecülen Methylalkohol 6—8 Stunden bei 160—180° digerirt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer schneeweissen Krystallmasse; in der Röhre ist beim Oeffnen keine Spur von Phosphorwasserstoff enthalten. Durch mehrfache Krystallisation aus mit Aether versetztem Alkohol gelingt es die weissen Krystalle in Trimethyl- und Tetramethylphosphoniumjodid zu sondern. Aus ersterem wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und durch Umwandlung in die unverkennbare Schwefel- und Schwefelkohlenstoffverbindung charakterisirt. Das Tetramethylphosphoniumjodid, offenbar gerade wie in der Ammoniakreihe das Hauptproduct der Reaction, wurde durch eine Jodbestimmung nachgewiesen.

Verf. bemerkt noch, dass sich der Allylalkohol ohne alle Schwierigkeit in einen Phosphorkörper verwandelt; auch aus dem Phenol entsteht unter dem Einflusse des Jodphosphonium eine schneeweisse, geruch- und geschmacklose Masse, welche reichliche Mengen von Phosphor enthält. Auch das Glycerin wird heftig angegriffen.

Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf die Jodide des Methyls und Aethyls. Verf. hat ferner nach folgenden Gleichungen Jodphosphonium und Alkohol aufeinander einwirken lassen

$$4(C_2H_5,HO) + H_3P,HJ = (C_2H_5)_4P,\ J + 4H_2O \quad (I)$$
$$3(C_2H_5,HO) + H_3P,HJ = (C_2H_5)_3P,HJ + 3H_2O \quad (II)$$
$$2(C_2H_5,HO) + H_3P,HJ = (C_2H_5)_2H\ P,HJ + 2H_2O \quad (III)$$
$$(C_2H_5,HO) + H_3P,HJ = (C_2H_5)\ H_2P,HJ + H_2O \quad (IV).$$

Arbeitet man nach Gleichung I, so erhält man nahezu in gleicher Menge Tetrâthylphosphoniumjodid und jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin; Digestion der in Gleichung II gegebenen Proportionen liefert überwiegend jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin, aber noch immer erhebliche Mengen Tetrâthylphosphoniumjodid; in beiden Fällen enthalten die Röhren kaum eine Spur von Gas. Lässt man die Agentien nach Gleichung III auf einander wirken, so wird, fast ausschliesslich jodwasserstoffsaures Triäthylphosphin gebildet, aber die Ausbeute

ist durch beträchtliche Phosphorwasserstoffentwicklung beeinträchtigt. Für die Darstellung von Triäthylphosphin nach diesem Verfahren empfiehlt es sich etwa 5 Molecüle Alkohol (1 Gewichtstheil) mit 2 Molecülen Jodphosphonium (nicht ganz 1,5 Gewichtstheilen) zu digeriren. Man erhält auf diese Weise eine sehr reichliche Ausbeute, und die Methode liefert daher für die Darstellung des Triäthylphosphins zum wenigsten ebenso gute Resultate als die mit Zinkäthyl, während sie, wenn es sich um die Darstellung des Trimethylphosphins handelt, der älteren jedenfalls vorzuziehen ist. Wird Jodphosphonium und Alkohol erhitzt, so tritt *heftige* Verpuffung ein, vielleicht wegen Bildung von Methylwasserstoff.

Trocknes *Jodmethyl* absorbirt den *Phosphorwasserstoff* in erheblicher Menge, viel reichlicher als Verf. nach früheren Versuchen anzunehmen geneigt gewesen war, immerhin aber doch nicht hinreichend, um auf diese Löslichkeit irgend welche Darstellungsmethode der Phosphorbasen zu gründen. Die Lösung wurde in geschlossenen Röhren fünf bis sechs Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Beim Erkalten hatten sich in dem oberen Theil der Röhren einige wenige weisse Krystalle gebildet, während auf dem Jodmethyl eine kleine Menge einer dunkelgefärbten Flüssigkeit aufschwamm. Beim Aufchmelzen der Röhren zeigte es sich, dass aller Phosphorwasserstoff verschwunden war. Die zähe Flüssigkeit, in welcher sich bei der Bewegung der Röhren die Krystalle aufgelöst hatten, wurde nunmehr mit dem Scheidetrichter von dem Jodmethyl getrennt; beide Flüssigkeiten enthielten freie Jodwasserstoffsäure in so reichlicher Menge, dass sie an der Luft weisse Dämpfe ausstiessen und sich in Folge von Jodausscheidung tiefbraun färbten. Die zähe Flüssigkeit mit den darin gelösten Krystallen liess sich mit Wasser mischen, ohne sich zu trüben, und ohne irgendwelche Gasentwicklung. Bei der Destillation mit concentrirter Natronlauge im Wasserstoffstrome verdichtete sich eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von stark widerlichem Geruche, welche auf dem mitübergegangenen Wasser aufschwamm und sich an der Luft unter lebhafter, einige Male bis zur Entzündung gesteigerter Wärmeentwicklung zu weisseen Nebeln oxydirte. Schon im Augenblicke seines Freiwerdens aus dem Jodid hatte Verf. diesen Körper an seinem Geruch als *Trimethylphosphin* erkannt. Alle Reactionen, die weiter mit ihm vorgenommen wurden, bestätigten diese Auffassung. Die äusserst flüchtige Base löst sich unter Wärmeentwicklung in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid ein gelbes, leicht zersetzbares Salz. In ätherischer Lösung mit Schwefelblumen in Berührung gebracht, erwärmt sich die Base; beim Abdampfen des Aethers erscheinen die schönen Krystalle des Trimethylphosphinsulfids. Mit Schwefelkohlenstoff versetzt, erstarrt die ätherische Lösung zu einer Masse blassrother verfilzter Nadeln, welche sich mit grosser Leichtigkeit zersetzen. Diese Reactionen charakterisiren das Trimethylphosphin. Das Jodhydrat des Trimethylphosphins war nicht das einzige Phosphoniumsalz, welches sich gebildet hatte. Auf der Oberfläche der stark alkalischen

Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des Trimethylphophins in der Retorte zurückgeblieben war, hatte sich eine durchsichtige, ölige Schicht ausgeschieden, welche beim Erkalten zu weisser Krystallmasse erstarrte. Wenige Versuche mit dieser Substanz waren hinreichend, um sie als das *Jodid des Tetramethylphosphonium* erkennen zu lassen. In einem zweiten Versuche, der in etwas grösserem Maassstabe vorgenommen wurde, und für welchen die Agentien besonders gut getrocknet worden waren, gestalteten sich die Ergebnisse im Wesentlichen genau wie im vorhergehenden Fall. Es hatte sich aber neben der freien Jodwasserstoffsäure etwas Jodphosphonium gebildet. Auf Wasserzusatz zu dem Rückstand nach Abdestilliren des unveränderten Jodmethyls entwickelte sich deutlich Phosphorwasserstoff. Im Uebrigen waren die Producte dieselben, und es wurde zumal eine verhältnissmässig sehr reichliche Menge Trimethylphosphin erhalten.

Drechsel (s. S. 375) beschreibt noch einen andern Versuch, den Verf. ebenfalls wiederholt hat. Eine Mischung von 1 Volum Jodmethyl mit 1 Volum einer gesättigten Lösung von Jodzink in Aether wurde mit Phosphorwasserstoff bei — 15 gesättigt und mehrere Stunden in geschlossener Röhre auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre hatten sich schöne, weisse Krystalle gebildet; die Flüssigkeit enthielt kein Phosphorwasserstoffgas mehr, dagegen war auch in diesem Falle eine reichliche Menge freier Jodwasserstoffsäure in derselben enthalten. Man konnte aus diesen Beobachtungen schon schliessen, dass die Reaction in Gegenwart des Zinkjodids ganz ähnlich verlaufen war wie in den vorhergehenden Versuchen. Und in der That lieferten die Krystalle bei der Destillation mit Natriumhydrat eine recht ansehnliche Menge von *Trimethylphosphin,* während sich auf der Oberfläche des stark alkalischen Retortenrückstandes auch diesmal wieder eine Schicht von geschmolzenem *Tetramethylphosphoniumjodid* ausschied, welche beim Erhalten zu einem Krystallkuchen erstarrte.

Mit *Jodäthyl* wurden zwei Versuche angestellt, welche den eben beschriebenen mit Jodmethyl genau entsprechen. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen die bereits beschriebenen, die Reaction verlief aber in diesem Falle minder schnell. Was zunächst die Lösung des Phosphorwasserstoffs in Jodäthyl anlangt, so war nach der Digestion im Wasserbade — sie hatte ebenfalls fünf bis sechs Stunden gedauert — noch ziemlich viel freier Phosphorwasserstoff vorhanden, welcher beim Oeffnen der Röhre in Blasen entwich. Einen besseren Erfolg hatte die Digestion der mit Phosphorwasserstoff gesättigten Mischung von Jodäthyl und ätherischer Jodzinklösung gehabt, welche beim Erkalten eine schöne Krystallisation abgesetzt hatten. Verf. hat sich begnügt, diese Krystalle zu untersuchen. Sie erwiesen sich, wie dies nach dem Ergebnisse der Versuche in der Methylreihe nicht anders erwartet werden konnte, als ein Gemenge von *jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin* und *Teträthylphosphoniumjodid.* Die Trennung beider Körper wurde gerade so bewerkstelligt, wie die der entsprechenden Methylverbindungen; auch wurden die beiden Substanzen durch

die in diesem Falle wo möglich noch charakteristischeren Reactionen in ganz ähnlicher Weise identificirt.

Ueber die dem Aethylamin und Diäthylamin entsprechenden Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs. Verf. kocht ein Gemenge von 1 Gew.-Th. Zinkweiss, 4 Gew.-Th. Jodphosphonium und 4 Gew.-Th. Jodäthyl während 6—8 Stunden im Luftbade bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich die Digestionsröhren mit einer homogenen, kaum gefärbten, grossstrahlig krystallisirten Masse erfüllt. Beim Aufschmelzen öffnen sich die Röhren unter gelinder Verpuffung. Nach des Verf. Erfahrungen kann man eine Röhre von etwa 50 Cc. Capacität mit 40—45 Gr. der Mischung ohne Sorge beschicken. Am zweckmässigsten bringt man zunächst das Jodphosphonium, dann den Zinkoxyd und schliesslich das Jodäthyl in die Röhre. Die Verbindungen wirken, auf diese Weise eingebracht, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein, so dass die Röhre mit Sicherheit ausgezogen und zugeschmolzen werden kann. Das Hauptproduct der Wechselwirkung zwischen Jodäthyl, Jodphosphonium und Zinkoxyd ist *jodwasserstoffsaures Aethylphosphin*, welches mit dem gebildeten Jodzink eine Doppelverbindung bildet, $2C_2H_5J + 2(H_3P,HJ) + ZnO = 2[(C_2H_5)H_2P,HJ] + ZnJ_2 + H_2O$; allein neben dieser Reaction vollzieht sich gleichzeitig, aber mehr untergeordnet, eine zweite, in welcher 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd in Wechselwirkung treten; sie veranlasst die Bildung von *Diäthylphosphin*, welches sich mit dem Zinkjodid vereinigt, $2C_2H_5J + H_3P,HJ + ZnO = (C_2H_5)_2HP,ZnJ_2 + H_2O$. Es bleibt daher stets eine kleine Menge von Jodphosphonium unverwerthet, welches sich entweder als solches oder, durch die Gegenwart von Wasser in seine näheren Bestandtheile gespalten, als Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff wiederfindet. Neben den Reactionen, welchen das Aethylphosphin und das Diäthylphosphin ihre Entstehung verdanken, laufen, besonders wenn die Temperatur ziemlich hoch gestiegen ist, noch andere her, in denen permanente oder schwer coercible Gase, vielleicht Aethan oder selbst Grubengas gebildet werden. Der in den Digestionsröhren herrschende Druck rührt offenbar von solchen Reductionsproducten her, deren Bildung selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht ganz zu vermeiden ist. In solchen Fällen ist das Reactionsproduct nicht mehr rein weiss, sondern in Folge von Jodphosphorausscheidung mehr oder weniger stark rothgelb gefärbt. Die beim Aufschmelzen der Röhren entweichenden Gase entzünden sich alsdann nur momentan, während sie, wenn Phosphorwasserstoff vorhanden ist, mehrere Minuten lang fortbrennen. Die Abscheidung, Trennung und Reindarstellung der beiden in dem Reactionsproducte vorhandenen Phosphine bietet nicht die geringste Schwierigkeit und es unterscheidet sich daher das zu dem Ende einzuschlagende Verfahren in erfreulicher Weise von der Reihe zahlreicher und umständlicher Operationen, welche zur Lösung der entsprechenden Aufgabe bei den Aminbasen erforderlich ist. Zunächst verdient hervorgehoben zu wer-

den, dass sich in der beschriebenen Reaction *ausschliesslich* das *primäre* und *secundäre* Phosphin erzeugen. Die Salze der primären Phosphine werden gerade wie das Phosphoniumjodid vom Wasser, unter Entwicklung der Phosphine und Lösung der Säure vollständig zerlegt, während die Salze der secundären Phosphine selbst einem grossen Ueberschusse siedenden Wassers widerstehen, sich aber mit Leichtigkeit unter dem Einflusse der Alkalien spalten. Die Ausführung der Trennung gestaltet sich nun sehr einfach. Zunächst lässt man auf das in einem geeignetem, wasserstoffgefüllten Apparate vereinigte Reactionsproduct mehrerer Röhren einen langsamen Strom ausgekochten und wieder erkalteten Wassers fliessen; alsbald wird das *Monoäthylphosphin* in Freiheit gesetzt, um in einer eisumhüllten Spirale condensirt zu werden. Die über Kalihydrat getrocknete Flüssigkeit ist das chemisch reine primäre Phosphin. Da eine erhebliche Menge des sehr flüchtigen Aethylphosphins von dem Wasserstoff fortgerissen wird, streicht der Gasstrom vor seinem Austritt in die Luft durch eine Säule concentrirter Jodwasserstoffsäure, wie man sie bei der Jodphosphoniumdarstellung reichlich als Nebenproduct erhält. Diese Flüssigkeit erfüllt sich während der Operation mit prächtigen blendend weissen Krystallen von *reinem Aethylphosphoniumjodid.* Sobald sich auf erneuten Wasserzusatz selbst beim Erwärmen kein Monäthylphosphin mehr entwickelt, lässt man — immer im Wasserstoffstrome — starke Natronlauge in den Apparat eintreten. Schon lange vor dem Kochen verflüchtigt sich das *Diäthylphosphin,* welches mittelst eines gewöhnlichen Kühlapparates verdichtet werden kann. Die über Kaliumhydrat getrocknete Flüssigkeit stellt das secundäre Phosphin im chemisch reinen Zustande dar.

Monoäthylphosphin. $C_2H_5.H_2P$. Leichtbewegliche, in Wasser unlösliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen, leichter wie Wasser, bei 25° siedend ohne alle Wirkung auf Pflanzenfarben. Der Geruch ist wahrhaft bewältigend und erinnert lebhaft an den der Formonitrile; auch erregt der Dampf der Phosphorbase, geradeso wie der der genannten Körpergruppe einen intensiv bitteren Geschmack auf der Zunge und bis in die Tiefe des Schlundes. Geruch nnd Geschmack sind indessen, offenbar in Folge der Flüchtigkeit und Oxydirbarkeit, weit weniger haftend. Die Dämpfe des Aethylphosphins bleichen den Kork wie Chlor; eigenthümlich ist auch die Wirkung derselben auf Kautschuk, welcher durchscheinend wird und seine Elasticität einbüsst. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure entzündet sich das Aethylphosphin. Mit Schwefel sowohl als mit Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich, die Verbindungen sind *Flüssigkeiten.* Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich die Base zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein prächtig in carmoisinrothen Nadeln anschiessendes Platinchlorid, welches, frisch dargestellt, an die krystallisirte Chromsäure erinnert. Das schönste Salz des Aethylphosphins ist das Jodhydrat $(C_2H_5)H_2P,HJ$. Es bildet

weisse, vierseitige Tafeln, welche sich in einem Wasserstoffstrome schon bei der Temperatur des siedenden Wassers sublimiren lassen. Das Jodhydrat ist im Wasser unter völliger Zersetzung löslich. In trockner Luft halten sich die Krystalle unverändert, aber schon beim Darüberhauchen beginnt die Zersetzung unter Freiwerden der furchtbar riechenden Base; wirft man einen Krystall auf Wasser, so beobachtet man, wie er unter Gasentwicklung verschwindet. In Alkohol löst sich das Jodhydrat, aber schon unter theilweiser Zersetzung; in Aether ist es unlöslich. Das einzige Lösungsmittel, in welchem es sich, obwohl spärlich, ohne Zersetzung auflöst, ist die concentrirte Jodwasserstoffsäure. Zusatz von Aether scheidet das Salz aus dieser Lösung in grossen wohlausgebildeten Tafeln ab, welche oft einen Centimeter im Durchmesser haben, aber so dünn sind, dass sie in den prachtvollsten Regenbogenfarben spielen.

Diäthylphosphin $(C_2H_5)_2HP$. Farblos durchsichtige, vollkommen neutrale, auf Wasser schwimmende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche wie die Monoverbindung das Licht stark bricht. Sie siedet constant bei 85°, also 60° höher als die primäre Base. Der Geruch ist stark und haftend; er hat mit dem des Aethylphosphin nichts gemein, erinnert aber an den des Triäthylphosphins, obwohl er auch von diesem wesentlich verschieden ist. Die Base zieht den Sauerstoff mit grosser Begierde an, oft unter Entzündung. Das Diäthylphosphin verbindet sich mit dem Schwefel und gleichfalls mit dem Schwefelkohlenstoff, diese Verbindungen sind *Flüssigkeiten*. Man hat also ein sehr einfaches Mittel, um die Abwesenheit der tertiären Base in dem Diäthylphosphin zu erkennen. Das secundäre Phosphin löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren auf. Die Salze sind mit Ausnahme des Jodhydrats, schwierig zu krystallisiren. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein in schönen grossen orangegelben Prismen krystallisirendes, aber leicht veränderliches Doppelsalz. Interessant ist es, dass die Diäthylphosphinsalze der Einwirkung des Wassers widerstehen; das Verhalten der Phosphine bietet in dieser Beziehung ein neues lehrreiches Beispiel der mit der Zahl der Aethylgruppen wachsenden Basicität eines Systems.

Ueber das primäre und secundäre Phosphin der Methylreihe. Es wurden Röhren von 100—150° Cc. Inhalt angewendet, in denen man 70—80 Grm. der auf eiander wirkenden Agentien ohne Gefahr erhitzen kann. Man nimmt auf 2 Mol. Jodphosphonium 2 Mol. Alkoholjodid und 1 Mol. Zinkweiss. Beim Einbringen wird das Jodphosphonium von dem Jodmethyl durch die Zinkweissschicht getrennt, welche man überdies mittelst eines Glasstabes etwas scharf eindrückt, damit das einsickernde Jodmethyl nur langsam das Jodphosphonium erreicht, auf welches es in Gegenwart von Zinkoxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig einwirkt. So gewinnt man hinreichende Zeit, die Röhre auszuziehen und zuzuschmelzen. Vor dem Erhitzen müssen die Röhren geschüttelt werden, damit eine möglichst vollständige Mischung der drei Verbindungen stattfinde. Nach sechs- bis

achtstündigem Erhitzen im Wasserbade ist die Umwandlung beendigt. Erhitzt man im Luftbade auf 150°, so bedarf es nicht mehr als etwa vier Stunden. Die erkalteten Röhren öffnen sich beim Aufschmelzen mit mehr oder weniger starker Verpuffung und die Gegenwart einer kleinen Menge unverbrauchten Phosphoniumjodids oder das Entweichen seiner Bestandtheile, zumal des Phosphorwasserstoffs, bekundet, dass sich neben dem Monomethylphosphin auch höher methylirte Basen gebildet haben. Der Versuch hat indessen gezeigt, dass auch hier, gerade so wie in der Aethylreihe, ausschliesslich das erste und zweite Phosphin auftreten. Das Reactionsproduct, die beiden Phosphine in Verbindung mit Jodzink enthaltend, ist eine feste Krystallmasse, welche man mit einem am Ende umgebogenen Drathe in einem Stück aus den Digestionsröhren herausziehen kann. Die weitere Behandlung desselben erfolgt nun ungefähr so, wie dies bei der Beschreibung der Aethylkörper angegeben wurde. Etwa 500 Grm. des Reactionsproductes befinden sich in einem Ballon, dessen dreifach durchbohrter Kork in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz trägt. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom trocknen Wasserstoffs ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer kalkgefüllten Trockenröhre, endlich mit einer Spirale, deren Temperatur durch Eis und Chlorcalcium auf — 25° herabgestimmt ist und deren unteres Ende in den Tubulus eines Siedekolbens einmündet, welcher in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits verbunden mit einem Cylinder, der um der Temperaturerniedrigung durch Druck zu Hülfe zu kommen, eine Quecksilbersäule von etwa 6 Cm. Höhe enthält, dann folgt wieder eine leere Flasche und schliesslich eine Flasche mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt ist, lässt man Wasser auf das Reactionsproduct fliessen. Interessant ist es, zu beobachten, mit welcher Heftigkeit das Wasser auf die Mischung der beiden Phosphinsalze einwirkt; das eintropfende Wasser zischt, als ob es mit einer heissen Fläche in Berührung käme, und die frei gewordene Methylbase entweicht unter Aufbrausen. Das zuerst entwickelte Gas verdichtet sich nicht; es enthält in Folge der Gegenwart einer kleihen Menge von Jodphosphonium in dem Reactionsproduct etwas Phosphorwasserstoff, welcher selbst den in dem Apparate herrschenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes Trotz bietet. Aber schon nach einigen Augenblicken beginnt die Entwicklung von reinem Methylphosphin, welches, durch die Kalksäule getrocknet, sich in dem abgekühlten Siedekolben zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit verdichtet. Wenn durch Zufluss von Wasser kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man, um die letzten Spuren auszutreiben, die Mischung, bis sich die ganze Krystallmasse gelöst hat. Hierbei kann es vorkommen, dass vorübergehend nochmals eine stürmische Entwicklung eintritt, das Gas geht aber nicht verloren, da es von der Jodwasserstoffsäure vollkommen

verschluckt wird. Das verdichtete Methylphosphin lässt sich nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren; zweckmässiger sammelt man das Gas in concentrirter Jodwasserstoffsäure und hat es alsdann in der Form von Methylphosphoniumjodid, oder aber man lässt es aus dem Siedekolben in stark gekühlten Aether treten, in dem es ausserordentlich löslich ist, und verwendet alsdann diese ätherische Lösung zu den Versuchen, welche man mit der Verbindung anzustellen beabsichtigt. Lässt man die Flüssigkeit nach dem Austreiben des Methylphosphins erkalten, so erstarrt sie zu einer Masse prachtvoller, oft zolllanger, blendend weisser Krystallnadeln, einer Doppelverbindung des Dimethylphosphoniumjodids mit Jodzink. Die Krystalle verändern sich beim Umkrystallisiren, wesshalb ihre Analyse bis jetzt unterblieben ist. Die Abscheidung des Dimethylphosphins erfolgt mittelst Natronlauge; zu seiner Condensation dient der bereits beschriebene Apparat; nur bedarf man, da die dimethylirte Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, keiner Kältemischung mehr; Eiswasser ist vollkommen ausreichend. Die Luft ist während der ganzen Operation auf das Sorgfältigste auszuschliessen, da sich das Methylphosphin in Berührung mit derselben augenblicklich entzündet. Das Dimethylphosphin scheidet sich beim Einfliessen der Natronlauge als Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd vertheilt ist; sobald sich letzteres aufgelöst hat und die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Methylphosphin $CH_3.H_2.P$. Das Methylphosphin ist ein farblos durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch, welcher dem des Aethylphosphins ähnlich. Sowohl durch Abkühlung als auch durch Druck lässt es sich zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Drucke von 0,7585 M., vom Platin aus, bei — 14° siedet. Bei 0° waren $1^3/_4$ Atmosphären hinreichend, die Verflüssigung zu beginnen; unter einem Druck von $2^1/_2$ Atmosphären war das Gas vollkommen in Flüssigkeit verwandelt, wodurch zugleich seine Reinheit ausser Zweifel gestellt war. Bei 10° begann und vollendete sich die Verflüssigung unter einem Druck beziehungsweise von $2^1/_3$ und 4 Atmosphären; bei 20° endlich unter einem Druck von 4 und $4^1/_2$ Atmosphären. Das Volumgewicht des Methylphosphingases wurde in der Weise bestimmt, dass man eine in einem Glasröhrchen gewogene Menge des Jodhydrats in einer quecksilbergefüllten, graduirten Glasglocke aufsteigen liess, und alsdann das Gas durch Einbringung von etwas starker Natronlauge in Freiheit setzte. Durch Beobachtung des entwickelten Gasvolums waren die Daten für die Volumgewichtsbestimmung gegeben. Auf diese Weise wurde das Volumgewicht des Methylphosphins zu 24,35 gefunden; das theoretische Volumgewicht ist 24. Das Methylphosphin ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein Theil des Gases, aber nur in Folge von Oxydation, welche an der Bildung weisser Nebel erkenntlich ist. Befindet sich das Methylphosphingas

über Wasser, in welches von Aussen Luft eindringen kann, so verschwindet das Gas nach und nach fast vollständig. In Alkohol ist das Gas ziemlich löslich, schon bei mittlerer Temperatur, zumal aber bei Temperaturen, welche der Verflüssigungtemperatur nahe liegen; bei 0° absorbirt 1 Volum Alkohol von 95 Proc. nicht weniger als 20 Volume desselben; Aether bei gewöhnlicher Temperatur löst nur äusserst geringe Mengen des Gases, die Lösekraft wächst aber sehr schnell mit abnehmender Temperatur. Bei 0° lösen sich 70 Volume Methylphosphingas in 1 Volum Aether auf. Das Methylphosphin hat eine grosse Anziehung für den Sauerstoff; mischt man das Gas mit Luft, so bilden sich alsbald weisse Dämpfe, aber eine Verpuffung findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt. Will man für irgend welchen Zweck des Versuches das Gas im Zustande der Reinheit erhalten, so muss man dasselbe so lange aus dem Entwicklungsapparat entweichen lassen, als sich in einer über Quecksilber aufgesammelten Probe noch weisse Dämpfe erzeugen. An der Luft entzündet sich das Methylphosphingas schon bei gelinder Erwärmung. Ein glimmender Holzspahn, selbst ein bis zur dunkelsten, kaum sichtbaren Rothgluth erhitzter Glasstab kann die Entzündung bewirken. Dagegen lässt sich das Gas ohne Veränderung durch siedendes Wasser leiten. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure andererseits verbrennt es mit lebhafter Flamme. Das Methylphosphin bildet mit den Säuren eine Reihe wohl charackterisirter Salze, welche alle die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzen, vom Wasser zersetzt zu werden. Die Salze bleichen Pflanzenfarben, wie Chlor; dass nicht der Base, sondern den Salzen die Bleichkraft zukommt, erkennt man leicht, wenn man ein Paar Krystalle eines Salzes in einen Cylinder wirft, in dessen oberem Theile sich ein mit Wasser und ein mit Säure befeuchteter Lackmusstreifen befinden. Giesst man nun etwas Wasser in den Cylinder, so bleicht das in Freiheit gesetzte Methylphosphingas den säuregetränkten Streifen, während der wasserbenetzte unverändert bleibt. *Chlorhydrat* $(CH_3)H_2P.HCl$. Leitet man einen Strom Methylphosphingas selbst in die stärkste rauchende Salzsäure, so wird das Gas vollkommen verschluckt, allein es scheiden sich keine Krystalle ab. Bringt man aber die beiden Gase zusammen, so verdichten sie sich zu schönen, wohlausgebildeten, vierseitigen Blättchen. Das Salz ist so flüchtig, dass es selbst mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt. Die Lösung des Chlorhydrats in concentrirter Chlorwasserstoffsäure liefert mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes orangenrothes Platinsalz. *Jodhydrat* $CH_3.H_2P.HJ$. Am leichtesten von allen Salzen der Base zu gewinnen; es scheidet sich in massigen Krystallen aus, wenn ein Strom von Methylphosphingas in concentrirteste Jodwasserstoffsäure geleitet wird. Versetzt man die Lösung des Gases in einer etwas weniger concentrirten Jodwasserstoffsäure mit Aether, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei irisirender Blättchen. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trockenen Wasserstoffstrom mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit erhalten.

Das *Sulfat* wurde nicht fest erhalten. Es bildet sich aber leicht, wenn man Methylphosphin mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt; das Gas wird, ohne dass die Schwefelsäure sich schwärzt, absorbirt. Das *Sulfit* ist eine weisse, nicht krystallinische Masse, welches man erhält, wenn man Methylphosphingas und gasförmige schweflige Säure über Quecksilber zusammentreten lässt. Mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff lässt sich das Methylphosphingas mischen, ohne dass eine Verdichtung eintritt. Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther in Berührung gebracht, giebt das Methylphosphin Veranlassung zur Bildung neuer Verbindungen.

Dimethylphosphin $(CH_3)_2HP$. Die Darstellung des Dimethylphosphins ist bereits angegeben worden. Es ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche auch beim Aufbewahren farblos bleibt. Das Dimethylphosphin ist leichter als Wasser, in welchem es unlöslich ist. Der Siedepunct dieser Verbindung liegt bei 25°, also genau bei der Temperatur, bei welcher auch das Aethylphosphin siedet. Beide Verbindungen sind isomer.

Das Dimethylphosphin ist ausgezeichnet durch seine ausserordentliche Oxydirbarkeit, welche ungleich grösser ist als die des Methylphosphins. Mit der Luft in Berührung gebracht entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Phosphorflamme. Bei der Bearbeitung dieser Verbindung erfolgen, selbst wenn man mit grosser Sorgfalt operirt, nicht selten heftige und keineswegs ungefährliche Verpuffungen. Das Dimethylphosphin vereinigt sich leicht mit den Säuren; die Salze sind alle sehr löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz, welches analysirt worden ist. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Dimethylphosphin.

Ueber Phosphorverbindungen. Von E. Drechsel und Finkelstein. — Die Verf. theilen mit, dass sie diese unvollendeten Versuche, die nach den vorhergehenden Untersuchungen von Hofmann berichtigt werden müssen, bereits vor diesen Untersuchungen von Hofmann ausgeführt haben. Als Ausgangspunct für diese Untersuchungen diente Verf. nicht das sogenannte Jodphosphonium, sondern ein Zinkphosphid, welches durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl erhalten wurde. Zur Darstellung dieser Verbindungen verfährt man folgendermassen: Eine absolut ätherische Lösung von reinem Zinkäthyl, welche sich in einer mit Kohlensäure gefüllten Woulff'schen Flasche befand, wurde durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt und sodann ein Strom trocknen Phosphorwasserstoffgases eingeleitet. Sehr bald beginnt die Ausscheidung eines pulvrigen weissen Niederschlages, der nach und nach bedeutend an Menge zunimmt; man kann auf diese Weise (wenn man die Temperatur nicht über —4° C. steigen lässt) sämmtliches Zinkäthyl zersetzen, so dass die Flüssigkeit an der Luft nicht mehr raucht. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit absolutem Aether möglichst rasch ausgewaschen und schliesslich unter der Luftpumpe

über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise dargestellt, bildet der Körper weisse leicht zerreibliche Stücken, die in grösserer Menge gesehen, einen Stich in's Citronengelbe zeigen. An der Luft riecht er stets nach Phosphorwasserstoff; bringt man eine kleine Quantität davon in eine unten zugeschmolzene Glasröhre und versucht dieselbe alsdann oberhalb auszuziehen, so tritt unfehlbar Verpuffung des Phosphorwasserstoffs mit der Luft in Röhrchen ein. In gut verschlossenen Gefässen hält sich jedoch der Körper unverändert. Mit kaltem Wasser zersetzt er sich sofort unter Phosphorwasserstoff-Entwicklung und Bildung von rein weissem Zinkoxydhydrat, welches sich leicht und ohne weitere Gasenentwickelung in Salzsäure löst. Mit Salzsäure direct zusammengebracht, löst sich natürlich der Körper sofort unter starker Gasentwicklung auf; auf starke oder salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure geworfen, entzündet es sich sofort und verbrennt mit starker Phosphorflamme. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, scheidet sich Schwefel ab und gleichzeitig entwickelt sich schweflige Säure. Beim Erhitzen im Glasröhrchen entwickelt der Körper Phosphorwasserstoffgas und zurück bleibt ein dunkelbrauner Körper, der schwierig in Salzsäure unter Gasentwicklung löslich ist (Phosphorzink?). Merkwürdig ist noch der Umstand, dass, wenn man die Lösung von Zinkäthyl nicht wie angegeben abkühlt sondern erwärmt, man einen dunkelgelb bis hellbraun gefärbten Körper erhält, welcher mehr Zink zu enthalten scheint. Die Analyse dieses Körpers bietet Schwierigkeiten dar, da er an der Luft beständig Phosphorwasserstoff aushaucht; einmal fanden die Verf. (durch Oxydation mittelst Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr) einen Phosphorgehalt von 31,64 Proc. — die Formel des Dizincophosphid's ZnHP verlangt 31,88 Proc. Diese Verbindung zeichnet sich aus durch die Leichtigkeit, mit der sie sich mit Chloriden und Jodiden umsetzt. Mit Chloracetyl ist die Reaction äusserst heftig; ein Theil wurde mit Aether und Chloracetyl in einem zugeschmolzenen Rohre einige Tage sich selbst überlassen, nach welcher Zeit der Röhreninhalt aus einer farblosen ätherischen Schicht und einer zähen Flüssigkeit bestand, welche letztere einen festen Körper eingeschlossen enthielt. Beim Oeffnen zeigte sich keine Spur von Druck; der Inhalt wurde mit Wasser in eine Schale gespült und erwärmt bis aller Aether verdunstet war, worauf der gelbe pulverige Körper durch Waschen mit Wasser von Chlorzink befreit wurde. Er bildet so erhalten ein leichtes, schwefelgelbes in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und mit starker Phosphorflamme verbrennt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes. Die Analyse gab keine befriedigenden Resultate, der Phosphorgehalt wurde zu 17,89 Proc. gefunden. Ebenso wie mit Chloracetyl zersetzt sich das Zinkphosphid mit Jodäthyl und Jodmethyl. Etwa 2 Grm. des Körpers wurden mit 10 Grm. Jodäthyl und überschüssigem Aether im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C. erhitzt; schon nach 1½ Stunden war die Zersetzung beendigt, der Röhreninhalt hatte sich in zwei Schichten gespalten, welche beide Krystalle absetzten, die ätherische von Zinkjodid, die untere dagegen das Jodzinkdoppelsalz der gebildeten Phosphorbase. Das umkrystallisirte Jodzinkdoppelsalz ist $2\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}PJ\right)+ZnJ_2$. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Doppelsalzes mit Kalilauge wurde die Phosphorbase abgeschieden, welche sich sofort durch ihren ausnehmend widerlichen Geruch bemerklich machte. Das salzsaure Salz derselben war äusserst zerfliesslich und gab ein schön krystallinisches, leicht zersetzbares Platindoppelsalz.

Durch Hinüberleiten eines Gemenges von Phosphorwasserstoffgas mit Jodmethyldampf über Platinschwamm war keine Vereinigung beider Verbindungen zu bewirken, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100°; wohl aber fand eine solche statt, wenn man Jodmethyl oder -äthyl mit dem Gase gesättigt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess oder in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Hierbei konnte ausserdem keine Bildung von Jodphosphonium wahrgenommen werden (die doch hätte

stattfinden müssen, wenn sich höher substituirte Phosphorbasen gebildet hätten), die erhaltenen Krystalle lösten sich leicht und ohne die mindeste Gasentwicklung in Wasser und scheint dieser Umstand zu beweisen, dass sich hier nur Monomethyl(äthyl)phosphoniumjodid $(CH_3)H_3PJ$ gebildet hatte. Es wurden noch folgende Versuche gemacht: 1. Jodmethyl wurde bei — 10° C. mit Phosphorwasserstoff gesättigt und auf 100° erhitzt, desgleichen 2. eine Mischung von 1 Volumen Jodmethyl mit 1 Volumen einer gesättigten ätherischen Lösung von Jodzink, ebenfalls bei — 10° C. mit Phosphorwasserstoff gesättigt. In beiden Fällen wurden schöne Krystalle erhalten; die Base wurde im Wasserstoffstrom nach Zusatz von Kalilauge abdestillirt und in Salzsäure aufgefangen. Das Goldchloriddoppelsalz krystallisirt prachtvoll und durchsichtig. Die Analyse schlug leider fehl, da sich beim Glühen des Salzes eine ziemliche Menge Gold mit verflüchtigt hatte; es wurde so erhalten: 45,8 Proc. Au, während die Formel $(CH_3)H_3PCl + AuCl_3$ 50,51 Proc. Au erfordert.

Sättigt man in einem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit Phosphoswasserstoff, welchen man mittelst einer Druckpumpe bis zu etwa 10 Atmosphären hineinpumpt und erhitzt so während 6—8 Stunden auf 100°, so ist nach dem Erkalten beim Oeffnen kein Druck mehr wahrzunehmen; man findet am Boden des Digestors eine schmierige mit Krystallen durchsetzte Masse von gebildetem Phosphoniumsalz. Auch diese Masse löst sich in Wasser ohne Gasentwicklung auf mit Hinterlassung einer braunen schmierigen Substanz; mit Kalilauge versetzt entwickelt sie einen ausnehmend widrigen Geruch nach freiem Phosphin. Dies letztere scheint übrigens ein Gas zu sein, welches sich äusserst leicht oxydirt und auch in seinen Verbindungen sich äusserst leicht zersetzt, dessen Verbindung mit Chlorwasserstoff ebenfalls sehr flüchtig ist — wenigstens entwickeln sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade fortwährend Dämpfe, die den Geruch der freien Base im höchsten Grade zeigen, und der krystallinische Rückstand, den man schliesslich erhält, ist nur ein sehr geringer. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 352.)

Ueber eine dem Kyanaethin homologe Basis. Von Al. G. Bayer. — *I. Chlorkyanmethin* $C_6H_8ClN_3 + 3H_2O$. Unterwirft man eine wässerige Lösung des Kyanmethin der Einwirkung des Chlorgases, so entsteht Chlorkyanmethin: $C_6H_8ClN_3$. Es wird nach ein oder zwei Krystallisationen aus heissem Wasser vollständig rein erhalten und bildet dann lange, vierseitige Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten, dieselben aber an der Luft oder bei 100° verlieren und dadurch weiss und undurchsichtig werden. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering. Ihr Dampf hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, welcher schon beim Erhitzen auf 100° stark auftritt. Die Verbindung schmilzt bei 165° (uncorr.). Sie sublimirt unzersetzt, und kann selbst mit kohlensaurem Natron zusammengerieben durch diese Behandlung unverändert wieder gewonnen werden. Ueberhaupt ist es sehr schwierig, das Chlor aus dieser Verbindung herauszunehmen. Verf. versuchte Vertretung in wässeriger und alkoholischer Lösung bei verschiedenem Drucke mit Kalihydrat, Silberoxyd, Jodkalium u. s. w., ohne ein befriedigendes Resultat zu erhalten, da sich Doppelverbindungen bilden. Eine Doppelverbindung von Chlorkyanmethin und Jodkalium ist in Wasser und Alkohol sehr löslich, so dass eine Reinigung derselben durch Umkrystallisiren sehr schwierig wird. Mit Natriumamalgam behandelt giebt das Chlorkyanmethin wieder die ursprüngliche Base, welche an dem Platindoppelsalz erkannt wurde. Das *salzsaure* und *schwefelsaure Salz* krystallisiren ausgezeichnet; ersteres in niedrigen, schiefen Prismen mit rechtwinkliger Basis, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und es bei 100° verlieren. Das *Chloroplatinat* $C_6H_8ClN_3.HCl.PtCl_2$ stellt nach der Krystallisation aus heissem Wasser morgenrothe Pyramiden dar, welche in Aetheralkohol wenig löslich

sind. Versucht man in derselben Weise, wie man dieses Chlorsubstitutionsproduct darstellte, das zweifach gechlorte Kyanmethin zu erhalten, so wird man finden, dass nach kurzer Zeit alle Basis aus der Lösung verschwunden ist, und an ihrer Statt sich nur Chlorwasserstoff, Ammoniak, Essigsäure und Chloressigsäure vorfinden.

II. Bromkyanmethin $C_6H_8BrN_3 + 3H_2O$ erhält man, wenn Brom in alkoholischer Lösung in die wässerige des Kyanmethins eingetragen wird, bis die plötzliche Entfärbung aufgehört hat. Die Einwirkung ist in kurzer Zeit vollendet: man übersättigt mit Kalilauge und reinigt das niederfallende Kyanmethin durch einige Krystallisationen aus heissem Wasser. Es sind dies etwas dickere vierseitige Nadeln; sie enthalten 3 Mol. Wasser, welche sie an der Luft oder bei 100° verlieren. Schmelzpunct: 141—142° (uncorrigirt).

III. Superjodide. Bijodid $C_6H_9N_3.J_2$. Behandelt man eine wässerige Lösung des Kyanmethin mit Jodtinktur, doch so, dass man zuerst einige Tropfen zusetzt, nach fleissigem Umrühren die Wirkung abwartet, und dann erst mit dem Zugeben fortfährt, so schlagen sich dunkelrothe Kryställchen nieder. Man kann sie abfiltriren, mit wenig Wasser waschen, von der Flüssigkeit abpressen und unter der Luftpumpe trocknen. Eine Erhöhung der Temperatur ist nicht statthaft, da sonst die rothen Krystalle zu einer theerähnlichen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Schon an der Luft und beim Trocknen verlieren sie Jod. Die Krystalle erscheinen im auffallenden Lichte roth, im durchgehenden gelb, und bilden vierseitige Prismen. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht auflöslich, lassen sie sich dennoch aus diesen Mitteln nicht umkrystalliren, da sie Jod verlieren. — Ebenso gelingt es leicht, sie in Natronlauge aufzulösen; sättigt man diese Lösung aber vorsichtig mit Salzsäure, so erhält man diese Verbinbung nicht mehr, sondern das violette jodwasserstoffsaure Bijodid. Mit Wasser gekocht verliert das Bijodid sein Jod, und in der Flüssigkeit bleibt fast das ganze Kyanmethin unzersetzt. Ein Versuch, dasselbe durch Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre in das isomere $C_6H_8JN_3.HJ$ überzuführen, schlug fehl: es bildeten sich dabei nur Zersetzungsproducte. Behandelt man auf dieselbe Weise, wie oben angegeben, die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Kyanmethins, so erhält man nach dem Zugeben der Jodtinctur, violette Krystalle, welche sich aber nicht auswaschen lassen, da sie schon durch Wasser zersetzt werden. Diese Verbindung ist nach der Formel $C_6H_9N_3.HJ_3$ zusammengesetzt. Die violetten Krystalle dieser Verbindung erscheinen im durchscheinenden Lichte orangegelb. Gelöst in Natronlauge und übersättigt mit Salzsäure, scheidet sich sogleich dieselbe Verbindung vollständig aus. Mit Wasser gekocht verliert sie Jod, und in der Lösung bleibt nur jodwasserstoffsaures Kyanmethin. Durch Wiederholung der Behandlung dieser Verbindung in alkoholischem Wasser mit Jodtinctur, erhält man eine Verbindung in dunkelblauen Prismen, jedenfalls $C_6H_9N_3.HJ_5$. Man kann dieselbe aber kaum trennen, da sie sehr unbeständig ist. Wahrscheinlich ist es dieselbe, welche aus dem Trijodid, durch kurzes Waschen mit Wasser entsteht. Dabei spaltet sich ein Theil des Kyanmethins ab, während das frei werdende Jod sich mit dem Trijodid zu Pentajodid vereinigt. Eine weitere Behandlung dieses Körpers mit Jodtinctur führt nur zu theerartigen Producten; jedoch entstehen bei vorsichtiger Behandlung höher jodirte Glieder z. B ein Tetrajodid, doch sind diese Verbindungen noch weniger unveränderlich als die vorher besprochenen. Ebenso erhielt Verf. das *Chlorkyanmethinbijodid* in ziegelrothen Prismen krystallisirt.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 176.)

Ueber die isomere Modification des Schwefelcyankaliums. Von A. Fleischer. — Bei Behandlung der Persulfocyansäure mit alkoholischer Kalilauge erhält man ein isomeres Schwefelcyankalium, das Isoschwefelcyankalium genannt werden soll. Es stellt eine körnige gelbliche Masse

dar, welche bis zur weissen Farbe mit sehr starkem Weingeist kochend gereinigt wurde; es zeigt immerhin einen schwachen Stich in's Gelbliche. Hinlängliche Zeit über Schwefeläure getrocknet ist es frei von anhängendem Wasser, welches aber, wie es scheint, ziemlich hartnäckig haftet. Die neue Verbindung ist in Wasser sehr leicht und unter Kälte-Erzeugung löslich, ist in starkem Alkohol fast unlöslich, in sehr schwachem Alkohol löslich. Unter gewissen Umständen krystallisirt sie aus alkoholischer Lösung in sehr kleinen Nadeln. Wenn man die wässerige Lösung längere Zeit, mehrere Wochen, in einem warmen Raume über Schwefelsäure stehen lässt, so krystallisirt die Verbindung $2KCNS + H_2O$ in sehr harten, Wasser enthaltenden Krystallen. Aus concentrirteren Lösungen der Verbindungen wird durch verdünnte Säuren sogleich, aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ein gelber Körper abgeschieden. Das Salz selbst, in trockenem Zustande, verwandelt sich durch Säuren in jenen gelben Körper, ohne bemerkbare Gasentwicklung. Die Reactionen, die das Isosulfocyankalium mit Salzen der schweren Metalle giebt, unterscheiden sich ebenfalls wesentlich von denen des Sulfocyankaliums. Sulfocyankalium giebt bekanntlich die intensivrothe Färbung — anders aber das Isosulfocyankalium; selbes giebt in neutraler Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatze von Eisenchlorid oder heftigem Schütteln verschwindet. Bei längerem Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ein gelber pulveriger Körper, manchmal auch eigenthümlich krystallinisch aus. In saurer Lösung entsteht durch Eisenchlorid keine Färbung oder Niederschlag. Nach längerem Stehen aber, so wie auch beim Kochen gleich, färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und es scheidet sich auch jener gelbe Körper gleichzeitig aus. Salpetersaures Silber giebt mit Sulfocyankalium einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; mit Isosulfocyankalium einen hellgelben, in Ammoniak kaum löslichen Niederschlag. Basisch essigsaures Blei giebt mit Sulfocyanllalium einen weissen voluminösen Niederschlag; mit Isosulfocyankalium einen gelben Niederschlag. Schwefelsaures Kupfer giebt mit Sulfocyankalium einen schwarzen pulverigen Niederschlag, mit Isosulfocyankalium einen grünlich gelben. Schwefelsaures Kobalt giebt mit Sulfocyankalium eine rosenrothe Färbung, mit Isosulfocyankalium einen braungrünen Niederschlag. Schwefelsaures Nickel giebt mit Sulfocyankalium eine grünliche Färbung, mit Isosulfocyankalium einen röthlichen Niederschlag. Schwefelsaures Cadmium giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocyankalium einen weissgelbwerdenden Niederschlag. Zinnchlorür giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocyankalium einen tief gelben, voluminösen Niederschlag. Quecksilberchlorid giebt mit Sulfocyankalium keine Reaction, mit Isosulfocoankalium einen weissen, voluminsen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Sulfocyankalium einen grauen Niederschlag, mit Isosulfocyankalium einen schwarzen Niederschlag. Wird die wässerige oder schwach alkoholische Lösung des Oefteren im Wasserbade eingedampft, so wird ein beträchtlicher Theil des Isosulfocyankalium in das gewöhnliche Sulfocyankalium umgewandelt, doch nicht das Ganze. *Wird aber der neue Körper geschmolzen so verwandelt er sich vollkommen in das Schwefelcyankalium.* Die Kalium- und Silberverbindungen wurden mit Jodäthyl längere Zeit stehen gelassen, wobei ein entschieden dem Senföle ähnlicher Geruch beobachtet werden konnte. — Die alkoholische Lösung der Persulfocyansäure gab ferner mit salpetersaurem Silber einen sehr constanten gelben Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag; mit Quecksilberoxyd gekocht, schied sich beim Erkalten ein schön krystallisirter Körper, ein Quecksilbersalz, aus; mit Jod entstehen sehr schöne, eigenthümlich goldglänzende Krystalle. — Das Pseudoschwefelcyan wird durch alkoholische Kalilauge und Ammoniak angegriffen.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 190.)

Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Opiansäure. Von C. Liebermann und C. Chojnacki. — Zur Darstellung des Farbstoffs aus Opiansäure wird diese mit ihrem 30fachen Gewicht conc. Schwefelsäure im Sandbade bis auf 180° erhitzt, wobei die Flüssigkeit violettroth wird. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, lässt sie den unreinen Farbstoff als schwarze Flocken fallen. Durch mehrmaliges Lösen des abfiltrirten Niederschlags in Natronlauge, Filtriren und Fällen mit Säure erhält man ihn von gelbbrauner Farbe. Man löst mit Aether und erhält aus diesem den Farbstoff in gelbrothen Krusten, die man durch nochmalige Wiederholung des ganzen Verfahrens reinigt. Bei der Destillation mit Zinkstaub gab dieser Farbstoff ein farbloses Sublimat, welches bisher nicht analysirt wurde, aber alle Reactionen des Anthracens: die Art des Sublimirens, die langen rothen Nadeln der Pikrinsäureverbindung, den Schmelzpunct — in ausgezeichneter Weise zeigte. Der Farbstoff löst sich in Kali mit der Farbe des Purpurins; von diesem wie vom Alizarin unterscheidet er sich durch die violettrothe Farbe seiner Lösung in conc. Schwefelsäure, welche dagegen der der Rufigallussäure vollständig gleicht. Doch löst sich diese mit blauer Farbe in Kali, und fällt an der Luft sehr schnell wieder aus dieser Lösung aus, was der neue Farbstoff nicht thut. Mit Blei- und Barytlösungen erhält man farbige Niederschläge; die Beitzen werden mit Farben angefärbt, welche sich mehr den durch Rufigallussäure als durch Alizarin erzeugten nähern. Bei der Sublimation verkohlt der grösste Theil des Farbstoffs, und man erhält nur wenig orangefarbene Flocken. Die Verf. glauben einer Analyse nach, dass dem Farbstoff eine andere Zusammensetzung als $C_{14}H_8O_6$ zukommt. Aus Hypogallussäure konnte durch Einwirkung der Schwefelsäure bisher kein Farbstoff erhalten werden. Dieselbe wird bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung von der Schwefelsäure zerstört. Die Verf. fanden, dass Opiansäure beim Erhitzen mit Natronkalk ein schwer flüchtiges Oel liefert, das vollständig den Geruch des Methyläthers des Brenzkatechins besitzt. Im Rohr auf 200° mit ganz verdünnter Salzsäure erhitzt, liefert die Opiansäure unter Kohlenentwickelung mehrere gut krystallisirte einfachere Säuren. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 194.)

Vorlesungsversuche. Von A. W. Hofmann. — *Darstellung des reinen Phosphorwasserstoffs.* Phosphor und eine Lösung von Kaliumhydrat in Alkohol giebt ein Gas welches 45 Volumproc. Phosphorwasserstoff enthält und das nicht selbstentzündlich ist. Am reinsten wird Phosphorwasserstoff in folgender Art aus Jodphosphonium dargestellt. Jodphosphonium wird in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäss gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropf ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn, und eine Entbindungsröhre trägt. Lässt man aus der Kugelröhre tropfenweise Kalilösung — die gewöhnliche Verbrennungslauge eignet sich trefflich — auf das Jodphosphonium fliessen, so erhält man, ohne alle Erwärmung, einen ganz regelmässigen Strom von Phosphorwasserstoffgas, den man vollkommen in der Hand hat. Man kann die Entwickelung jeden Augenblick unterbrechen und nach Stunden durch Einfliessenlassen von Kaliumlauge wiederum in Gang bringen. Der so entwickelte Phosphorwasserstoff ist vollkommen rein, wie man alsbald erkennt, wenn man ihm mit Chlorkalklösung, von welcher er, wenn luftfrei, gänzlich absorbirt wird. Die Gasentwicklung, welche man aus einer gegebenen Menge Jodphosphonium erhält, ist eine sehr reichliche; 7,3 Grm. sollten der Theorie nach 1 Normalliter Phosphorwasserstoff entbinden, und es wird in der That nahezu die theoretische Ausbeute erhalten. In mehreren Versuchen stieg die Menge entwickelten Gases bis zu 95 und 96 Proc. Der kleine Verlust rührte offenbar davon her, dass das angewendete Jodphosphonium nicht ganz rein war; in Folge mit übergerissenen Jodphosphors zeigte es eine wesentlich röthliche Farbe. Das so entwickelte Phosphoswasserstoffgas ist nicht freiwillig entzündlich, allein in Folge seiner

Reinheit entzündet es sich weit leichter als das wasserstoffhaltige Gas, welches man durch Schwefel oder in anderer Weise der Selbstentzündlichkeit beraubt hat. Mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure in Berührung gebracht, entflammt es sich, ebenso schon bei der Berührung mit dem Dampfe des Chlor- und Bromwassers. Selbst bei den Absorptionsversuchen mit Chlorkalklösung hat Verf. es sich entzünden sehen. Dieselbe Wirkung bringt gelindes Erwärmen hervor. Mitunter ist die Reibung des Glasstöpsels in einer Glasflasche hinreichend um Entzündung zu veranlassen. Die Entzündungstemperatur liegt aber doch höher als 100°, denn man kann das Gas durch siedendes Wasser leiten, ohne das eine Verbrennungserscheinung beobachtet würde. Beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetriger Säure enthält, wird der aus dem Jodphosphonium entwickelte Phosphorwasserstoff selbstentzündlich.

Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine. Die Spaltung erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Schon der erste Funke, welcher überspringt, bewirkt die Ausscheidung einer braunen Phosphorwolke, welche sich als dichter Ueberzug an den Wänden der Glasröhre anlegt. Nach Verlauf von 5—6 Minuten sind 20 Cc. Phosphorwasserstoff vollkommen zersetzt, an ihrer Stelle enthält das Eudiometer 30 Cc. Wasserstoff, dessen Reinheit man alsbald durch die Verbrennung desselben zeigt. Der Versuch kann in dem Vorlesungseudiometer ausgeführt werden, das der Verf. vor einiger Zeit beschrieben hat, allein es empfiehlt sich zu dem Ende, einen besonderen Apparat in Anwendung zu bringen. Ein Theil des ausgeschiedenen Phosphors verbindet sich mit den weissglühenden Platinspitzen zu einer spröden, silberweissen leicht schmelzbaren Verbindung. Nicht selten erweitert sich durch das Abschmelzen die Entfernung zwischen den Spitzen dergestalt, dass der Funke nicht mehr überspringt, der Versuch also nicht zu Ende geführt werden kann; es müssen alsdann neue Drähte eingesetzt werden, um das Instrument überhaupt wieder brauchbar zu machen. Um diesem Uebelstande vorzubeugen, wurde die Einrichtung getroffen, dass der Funke zwischen Kohlespitzen überspringt. Dr. Bannow ist es mit Hülfe Geissler's gelungen, U-Röhren zu construiren, deren Funkendrähte Gaskohlespitzen tragen, so dass der Funke von Kohle zu Kohle übergeht. Mit Hülfe dieses allerdings nicht ganz leicht zu beschaffenden Apparates, dessen Reinigung überdies einige Schwierigkeit bietet, gestaltet sich die Zerlegung des Phosphorwasserstoffs mittelst des Funkenstroms zu einem der reizendsten Vorlesungsversuche, den man, wenn man ihn einmal zu sehen Gelegenheit gehabt hat, nur ungern missen wird.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 200.)

Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze und den Zusammenhang von optischer und chemischer Lichtarbsorption. Von C. Schultz-Sellack. — Verf. hat gefunden, dass optische und chemische Lichtabsorption genau übereinstimmen: *Alle Farben, welche von den Silberhaloidsalzen, in der Dicke von einigen Millimetern, merklich optisch absorbirt werden, bewirken chemische Zersetzung; die Lichtabsorption ist bei diesen Stoffen stets mit chemischer Wirkung verknüpft.* Für das Ultraviolett des Sonnenspektrums sind Jod-, Brom- und Chlorsilber empfindlich, für den sichtbaren Theil des Spektrums sind sie in sehr verschiedenem Masse empfindlich. *Chlorsilbercollodium* ist empfindlich nur für das äusserste Violett, bis etwa zur Hälfte zwischen den Fraunhofer'schen Linien H und G. *Jodsilbercollodium* ist empfindlich bis über die Linie G hinaus. *Bromsilbercollodium* ist empfindlich nahe bis zur Linie F. *Gemischtes Jod- und Bromsilbercollodium* ist empfindlich bis zur Linie E, ebenso *gemischtes Jod- und Bromsilber*. Die sehr merkwürdige grösssere Empfindlichkeit der Mischungen von Brom- und Jodsilber wird in der praktischen Photographie schon seit langer Zeit benutzt. Die optische Arbsorption durchsichtiger Platten dieser Substanzen zeigt sich bei spectraler Unter-

suchung genau beschränkt auf die angegebenen Grenzen der chemischen Wirkung. Dies ist insbesondere auch bei den Mischungen von Jodsilber mit Bromsilber der Fall; Chlorsilber ist farblos, Jodsilber hellgelb durchsichtig, Bromsilber etwas tiefer gelb, die durch Schmelzen erhaltene Mischung der beiden letzteren aber orangegelb. Man kann diesen Farbenunterschied, welcher die verschiedene Lichtempfindlichkeit anzeigt, schon an den Niederschlägen erkennen; reines Jodsilber und reines Bromsilber sind schwach gelblich, die Fällung mit gemischten Jodbrommetallen und Jodchlormetallen ist *intensiv gelb*. Verf. hat früher gezeigt, dass die ultrarothen Wärmestrahlen, welche photographisch nicht wirken, von den Silberhaloidsalzen fast gar nicht absorbirt werden, so dass mit Einschluss der Wärmestrahlen der Satz gilt: *Die Haloidverbindungen des Silbers werden durch alle Strahlen chemisch verändert, welche sie in merklicher Stärke absorbiren.* Dieser Zusammenhang von Lichtabsorption und Chemismus gilt wahrscheinlich für alle lichtempfindlichen Stoffe. Uebrigens hat schon Herschel, nach Versuchen über das Bleichen von vegetabilischen Farbstoffen, und Draper, nach Versuchen über die Zersetzung des citronensauren Eisenoxyds, auf die Reciprocität des chemisch wirksamen und des durchgehenden Lichtes aufmerksam gemacht. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 210.)

Ueber Bromal und Nebenproducte der Bromalfabrication. Von L. Schäffer. — Die Einwirkung des Broms auf den Alkohol fand abweichend von Loewig in der Weise statt, dass das Brom gasförmig und in relativ geringerer Menge dem Alkohol zugefügt wurde: es beschleunigt dieses Verfahren die Reaction bedeutend und schliesst die Bildung bromirter Bromäthyle möglichst aus. Das Rohproduct der Reaction ward zuerst im Dampf-, später im Sandbade der Destillation unterworfen. Der im Dampfbade übergegangene Theil bestand aus Bromäthyl, Bromwasserstoff, geringen Mengen Essigäthers und etwas unverbrauchtem Brom. Der nicht übergegangene Theil gliederte sich bei weiterem Erhitzen in drei verschiedene Gruppen. 1. Die Fraction von 100—130°, hauptsächlich aus wässeriger Bromwasserstoffsäure bestehend; 2. von 165—180°, Bromal und eine ölige in Wasser unlösliche Flüssigkeit; ein kleiner über 180° unter theilweiser Zersetzung siedender Theil. Aus der Fraction von 165—180° wurde das Bromal abgeschieden und durch Mischen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren reines Bromalhydrat dargestellt. Das Bromal siedet ohne Zersetzung bei 172—173°; bei —20° ist es noch flüssig. Das Hydrat schmilzt bei 53,5°, es ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt bei der Destillation in Wasser und Bromal. Von 100 - 110° geht fast nur Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch bis zum Siedepunct des Bromals. Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starkem Erwärmen Bromalalkoholat, ein in dicken Nadeln krystallisirender Körper, der bei 44° schmilzt, scharf und stechend riecht und die Schleimhäute heftig reizt. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Bei der Destillation verhält es sich ganz wie das Hydrat, es zerfällt in Alkohol und Bromal. Die Analyse führte zu der Formel $C_2Br_3OH + C_2H_6O$. Schüttelt man die concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Bromal, so entsteht schwefligsaures Bromalnatrium, das sich in kleinen Krystallen ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden. Die Verbindung bildet kleine, durchsichtige, farblose, blättrige Krystalle. Eine Natriumbestimmung gab 6,47 Proc., die theoretische Menge beträgt 6,18 Proc. Der in Wasser unlösliche Theil der Fraction 165—180° enthält noch viel Bromal, das ihm durch Schütteln mit Wasser nur schwierig zu entziehen ist. Nach oft wiederholtem Schütteln erhält man schliesslich eine angenehm, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die grösstentheils unter geringer Zersetzung von 145—160° siedet. Sie ist Bromoform. Aus dem übrig bleibenden Rückstande scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle von dem weiter unten beschriebenen Tetrabromkohlenstoff

ab. Der Destillationsrückstand des Rohproductes (der über 180° siedende Theil) wurde mit Wasser vermischt. Es entstanden zwei Schichten, eine saure, wässerige Lösung und eine ölige schwere Flüssigkeit. Die wässerige Lösung ward mit kohlensaurem Barium neutralisirt, zur Krystallisation gebracht und die ausgeschiedenen Krystalle durch Behandeln mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Das so erhaltene Salz bildete grosse, durchsichtige säulenförmige Krystalle, und war die Bariumverbindung der Bibromessigsäure.

Die Bibromessigsäure ist von Perkin und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 108, 106, 110 u. 115) schon vor längerer Zeit durch Bromirung der Monobromessigsäure dargesellt und beschrieben worden. Die Angaben dieser Chemiker wichen aber öfters mit den Beobachtungen des Verf. ab, er lässt deshalb eine Beschreibung der Säure und einiger ihrer Salze folgen.

Bibromessigsäure. Diese Säure bildet dicke weisse krystallinische Massen, die sich nicht in ausgebildeten einzelnen Krystallen erhalten lassen, da die Säure erst dann fest wird, wenn die letzte Spur des Lösungsmittels entfernt ist. An der Luft zieht sie äusserst schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer syrupdicken Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und riecht schwach nach Essigsäure, ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Bei 232—234° siedet sie, erleidet aber dabei eine geringe Zersetzung. Der Schmelzpunct der bei dieser Temperatur destillirten Säure wurde nicht constant gefunden, da sie während der kurzen Zeit, die zu den nöthigen Manipulationen erforderlich. ist, schon Feuchtigkeit anzieht; die meisten Beobachtungen ergaben 40—50°. Eine nicht vollkommen reine Säure erstarrt im Vacuum gar nicht oder nur nach langer Zeit; es gelingt aber eine solche Säure sofort zum Krystallisiren zu bringen; fügt man concentrirte Schwefelsäure zu, so sammelt sich die Bibromessigsäure in öligen Tropfen am Boden des Gefässes an und krystallisirt nach wenigen Minuten. Die Salze der Bibromessigsäure sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilberoxydul-Salzes in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeichnen sich durch ihr Krystallisationsvermögen aus; dies letztere gilt besonders vom Kalium-, Ammonium- und Bariumsalze. Man erhält die löslichen Salze entweder durch Neutralisiren der Säure mit den betreffenden Carbonaten oder durch Wechselzersetzung des Bariumsalzes. Das schwerlösliche Silber- und Quecksilberoxydulsalz werden durch Fällen der salpetersauren Salze mit verdünnter Bibromessiglösung erhalten. *Bibromessigsaures Kalium*, $2\,C_2HBr_2O_2K + H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, luftbeständige, säulenförmige Krystalle. *Bibromessigsaures Ammonium* bildet weisse, durchsichtige, luftbeständige Säulen. *Bibromessigsaures Barium*, $(C_2HBr_2O_2)_2Ba + 4\,H_2O$, grosse, glänzende, farblose, durchsichtige Säulen. Es verwittert an der Luft sehr schnell. *Bibromessigsaures Blei*, $(C_2HBr_2O_2)_2Pb$, glänzende, kleine, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln; es schmeckt süsslich metallisch, ähnlich wie Bleizucker und ist wasserfrei. *Bibromessigsaures Silber*, $C_2HBr_2O_2Ag$, kleine, nadelförmige, weisse, in Wasser schwerlösliche, am Lichte sich schwärzende Krystalle. Beim gelinden Erwärmen verpufft es unter Bildung von Bromsilber. Beim Aufbewahren erleidet es allmälig dieselbe Zersetzung. Mit Wasser gekocht scheidet es ebenfalls Bromsilber ab. *Bibromessigsaures Quecksilberoxydul* bildet kleine, weisse, glänzende, blätterige Krystalle, die sich beim Erwärmen mit Wasser wie das Silbersalz verhalten. *Bibromessigsäure-Aethyläther* wird erhalten, wenn man eine alkoholische, mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Bibromessigsäure einige Zeit am aufsteigenden Kühler kocht, mit Wasser versetzt, den ausgeschiedenen Aether wäscht, trocknet und rectificirt. So dargestellt bildet er eine farblose, öliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruche. Er reizt die Schleimhäute nicht. Bei 192° siedet er constant und ohne Zersetzung. Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak gelinde erwärmt, so scheiden sich nach dem Erkalten lange, zerbrechliche, glänzende, nadelförmige, vei 156° schmelzende Krystalle von *Bibromacetamid* ab.

Der ölige, in Wasser unlösliche Theil des hochsiedenden Rückstandes erstarrt beim starken Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier wurden die Krystalle in Alkohol gelösst, mit Thierkohle behandelt und aus der entfärbten Lösung mit Wasser ausgefällt. Der so entstandene Niederschlag ward in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass die entstandene Trübung beim Umrühren eben wieder verschwand. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Der so erhaltene Körper bildet weisse, dünne, stark glänzende, zerbrechliche, durchsichtige, blättrige Krystalle, von eigenthümlich süsslich gewürzhaftem Geruch und Geschmack. Er ist in Wasser unlöslich, löslich hingegen in Alkohol, Aether und Chloroform, er schmilzt bei 92,5° und siedet fast ohne Zersetzung bei 188—189°, sublimirt aber schon bei viel niederer Temperatur. Die Analyse gab Zahlen, die mit denen des Tetrabromkohlenstoffs CBr_4 übereinstimmten.

Der vierfache Bromkohlenstoff ist neuerdings von Th. Bolas und Ch. E. Groves (Ann. Chem. Pharm. 154, 60) dargestellt und beschieben worden. Bis auf die geringe Differenz des Schmelzpunctes (91° Bolas und Groves) fand Verf. deren Angaben mit seinen Beobachtungen übereinstimmend.

Um die Tribromessigsäure darzustellen, lösst man Bromal in rauchender Salpetersäure und erwärmt die Lösung schwach. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaction beendet und bei einem nicht zu grossen Ueberschuss von Salpetersäure hat sich die Tribromessigsäure in kleinen, glänzenden, blättrigen Krystallen abgeschieden. Die Krystalle werden von der Salpetersäure getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. So dargestellt bildet die *Tribromessigsäure* tafelförmige, durchsichtige, farblose, stark glänzende, monokline Krystalle, die vollkommen luftbeständig sind. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und lässt sich aus den Lösungen in Krystallen erhalten. Sie schmeckt und reagirt stark sauer und ist geruchlos, die Dämpfe sind erstickend und riechen schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt bei 130° und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245°. Die Salze der Tribromessigsäure sind bis auf das Silber- und Quecksilberoxydulsalz in Wasser und Alkohol leicht löslich, werden aber in den Lösungen schon durch gelindes Erwärmen in Bromoform und und das betreffende Carbonat zerlegt, ja selbst die freie Säure spaltet sich beim Erwärmen ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung in analoger Weise. Die leichtlöslichen Salze werden durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensauren Salzen und Eindampfen im Vacuum dargestellt. *Tibromessigsaures Natrium*, $2\,C_2Br_3O_2Na + 5\,H_2O$, bildet starkglänzende, weisse, blätterige Krystalle. Zerfällt sehr leicht in Bromoform und Natriumcarbonat. *Tribromessigsaures Barium*, $(C_2Br_3O_2)_2Ba + 3\,H_2O$, glänzende, tafelförmige, dünne, blätterige Krystalle. *Tribromessigsaures Kupfer*, kleine, bläulich grüne, leicht lösliche, nadelförmige, in Warzen gruppirte Krystalle. *Tribromessigsaures Blei*, $(C_2Br_3O_2)_2Pb$, kleine, compacte, sternförmig gruppirte, wasserfreie Nadeln. Es schmeckt süsslich metallisch. Vorsichtig auf 120—130° erhitzt, sublimirt Tribromessigsäure in schönen, dünnen, starkglänzenden Krystallen, während der Rückstand aus Bromblei besteht. *Tribromessigsaures Silber*, $C_2Br_3O_2Ag$, scheidet sich in kleinen blätterigen Krystallen aus, wenn eine verdünnte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt wird. Es ist sehr unbeständig, indem es sich bald unter Abscheidung von kohlensaurem Silber und in weiterer Folge von Bromsilber zersetzt. *Tribromessigsaures Quecksilberoxydul* wird durch Versetzen einer verdünnten Lösung der freien Säure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul als weisser, blätterig krystallinischer Niederschlag erhalten. Feucht oder am Lichte zersetzt es sich ähnlich wie das Silbersalz.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 366.)

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd.

Von E. Paterno und G. Pisati.

(Gazzetta chim. Ital. 1, 1871. Nuovo Cim. [2] 4, 401.)

Das Dichloraldehyd wurde auf die früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 667) von Paterno angegebene Weise durch Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure bereitet. Das Destillat wurde mit einer grösseren Menge Phosphorsäure-Anhydrid versetzt, wodurch ohne starke Erhitzung eine Entwicklung von Gas (SO^2 und HCl) bewirkt wurde. Bei nachheriger Destillation wurden die ersten Portionen, die immer reich an Salzsäure sind, beseitigt, das zwischen 88 und 90° Uebergehende gesondert aufgefangen und nochmals rectificirt. Es enthielt dann nur noch eine schwer zu entfernende Spur von Salzsäure. Das so erhaltene Dichloraldehyd wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters auf die berechnete Menge Phosphorchlorid getröpfelt, welches sich in einem gut abgekühlten und mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben befand. Nach Beendigung der Reaction wurde Wasser hinzugesetzt, um das überschüssige Phosphorchlorid und das gebildete Oxychlorid zu zersetzen und darauf das Ganze mit Wasser destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein schweres Oel über, welches mit Chlorcalcium getrocknet und dann fractionirt destillirt wurde. Es bestand fast ganz aus einer bei 147° siedenden Flüssigkeit. Aus den Rückständen von der Destillation mit Wasser wurde eine kleine Menge eines anderen bei 250° siedenden Körpers erhalten. Dieses ist die Verbindung, welche Paterno früher (diese Zeitschr. N. F. 5, 393) bei Anwendung von rohem Dichloraldehyd als Hauptproduct der Reaction erhielt.

Die Analyse des bei 147° siedenden Productes ergab die Formel $C^2H^2Cl^4$. Die Hauptreaction war demnach nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CHCl^2 \\ CHO \end{matrix} + PCl^5 = \begin{matrix} CHCl^2 \\ CHCl^2 \end{matrix} + PCl^3O$$

verlaufen. Die Verbindung $C^2H^2Cl^4$ ist eine völlig farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, riecht dem Chloroform ähnlich, schmeckt anfänglich süss, dann brennend und unangenehm. Der corr. Siedepunct liegt bei 147° unter 760 Mm. Druck. Specif. Gewicht bei 0° = 1,614, bei 24°,3 = 1,578, bei 100°,1 = 1,522. Sie hat genau den Siedepunct des von Berthelot und Jungfleisch (diese Zeitschr. N. F. 5, 680) dargestellten Acetylentetrachlorids. Um die Identität damit nachzuweisen, haben die Verf. ihre Verbindung mit alkoholischem Kali behandelt. Es fand Einwirkung unter starker Wärmeentwicklung statt und es bildete sich neben Chlorkalium eine bei 87—88° siedende Flüssigkeit. Der Siedepunct der von Berthelot und Jungfleisch auf

diese Weise erhaltenen Verbindung $C^2HCl.Cl^2$ liegt bei 88°. Danach kann an der Identität wohl nicht gezweifelt werden. Nach den neueren Versuchen von Geuther (diese Zeitschr. N. F. 7, 147) scheint auch das dreifach gechlorte Chloräthyl damit identisch zu sein.

Die mit alkoholischem Kali erhaltene Verbindung C^2HCl^3 haben die Verf. mit überschüssigem Antimonchlorid behandelt. Bei gelindem Erwärmen trat heftige Reaction ein, und als die Masse nachher mit Wasser und Salzsäure behandelt wurde, schied sich ein schweres Oel ab, welches bei 158° siedete und die Zusammensetzung C^2HCl^5 hatte. Es ist dieses dieselbe Verbindung, welche Paterno früher durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloral erhielt.

Die Verf. haben darauf Versuche ausgeführt, um den Grund zu erfahren, wesshalb Paterno früher aus dem rohen Dichloraldehyd nur die bei 250° siedende Verbindung $C^4H^4Cl^6O$ erhielt. Als sie reines Dichloraldehyd vorher mit trocknem Salzsäuregas sättigten und dann wie oben mit Phorphorchlorid behandelten, bildete sich nur sehr wenig von der bei 146—148° siedenden Flüssigkeit und mehr als $^3/_4$ des Productes siedete bei 250°. Schweflige Säure dagegen war ohne Einfluss, denn aus dem damit gesättigten Dichloraldehyd entstand fast nur die Verbindung $C^2H^2Cl^4$. Als die Verf. das Aldehyd mit Wasser (gleiche Molecüle) mischten, bildete sich bei nachheriger Behandlung mit Phosphorchlorid auch fast nur die Verbindung $C^2H^2Cl^4$, nur war die Ausbeute eine geringere. Als sie darauf bei einem letzten Versuche das Dichloraldehyd zuerst mit conc. wässeriger Salzsäure versetzten und dann mit Salzsäuregas sättigten, erhielten sie bei der Behandlung mit Phosphorchlorid ungefähr gleiche Quantitäten der beiden Verbindungen $C^2H^2Cl^4$ und $C^4H^4Cl^6O$, nur war auch hier die Ausbeute geringer.

Ueber die Darstellung und Eigenschaften eines Selensulfürs.

Von A. Ditte.

(Compt. rend. 73, 625 u. 660.)

Wenn man Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Lösung von seleniger Säure leitet, erhält man gewöhnlich einen Niederschlag, der sich bald in eine nicht homogene elastische Masse verwandelt, aber wenn man eine sehr verdünnte Lösung anwendet, dieselbe zwischen 0 und 5° constant erhält und auch das Schwefelwasserstoffgas durch Leiten über Eis abkühlt, bildet sich ein citrongelber Niederschlag, der sich am Boden des Gefässes als ein feines Pulver ansammelt. Fügt

man zu dem gut ausgewaschenen und im Vacuum getrockneten Niederschlag etwas Schwefelkohlenstoff, hinreichend um ihn nur damit zu befeuchten und überlässt ihn dann sich selbst, so fängt die Krystallisation der Masse an der Oberfläche an, schreitet weiter und weiter, und nach einigen Tagen ist Alles in krystallinische Flittern verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit aufgelöstem Schwefel gesättigt ist. Man ersetzt ihn durch anderen und entfernt auch diesen wieder nach einigen Augenblicken, dann wäscht man das Product mit reinem Benzol, welches den Rest des Schwefels fortnimmt, darauf mit Alkohol und trocknet im Vacuum. Man kann auch gleich den ursprünglichen Niederschlag mit überschüssigem Benzol zusammenbringen; die Krystallisation findet dann ebenfalls aber langsamer statt.

Die so erhaltene Verbindung bildet kleine glänzende durchsichtige, orangengelbe Flittern, deren Zusammensetzung der Formel SeS entspricht.

Da die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit weder Selen noch Pentathionsäure enthält, kann man die Reaction durch die Gleichung

$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + SeS + S$$

ausdrücken. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol wird der Schwefel gelöst und das Schwefelselen krystallisirt.

Sein specif. Gewicht ist bei $0^0 = 3{,}056$, bei $52^0 = 3{,}035$; sein Ausdehnungscoëfficient zwischen diesen Temperaturgrenzen $= 0{,}00014176$; seine specif. Wärme $= 0{,}1274$. Beim Erhitzen schmilzt es und entwickelt zuerst Dämpfe von Schwefel, später von Schwefel und Selen. Unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Schwefelkohlenstoff, jedoch kann es daraus nicht krystallisirt erhalten werden, denn aus der Lösung scheiden sich zuerst reine Schwefelkrystalle ab, die späteren Krystallisationen enthalten Selen und werden successive immer reicher daran. Deshalb lässt es sich nicht direct durch Auflösen von Schwefel und Selen in Schwefelkohlenstoff erhalten.

Wenn man die selenige Säure vor dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff mit Kali neutralisirt und dann wie oben verfährt, so erhält man ein rothbraunes, nicht homogenes Pulver, in welchem man leicht gelbe Puncte von beigemengtem Schwefel wahrnehmen kann. Die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb und enthält Schwefelkalium mit überschüssigem Schwefel aber weder Selen noch Pentathionsäure. Der Niederschlag krystallisirt nach dem Waschen, Trocknen und Befeuchten mit Schwefelkohlenstoff viel leichter als der aus reiner seleniger Säure erhaltene, und die Krystallflitter bilden nach dem Behandeln wie oben eine dem orangefarbigen Sulfür vollständig ähnliche Verbindung, nur mit dem Unterschiede, dass die Farbe tief rothbraun ist. Wie die Analyse zeigt ist dieser Körper dasselbe Schwefelselen, welches nur oberflächlich etwas verändert ist und eine sehr kleine Menge Schwefel verloren hat. Auch das reine orangefarbige Sulfür wird augenblicklich tiefbraun, wenn es mit einer Lösung von Schwefel-

kalium übergossen wird. Diese kleine Menge von Schwefel, welche ihr entzogen ist, macht übrigens die Verbindung leichter angreifbar von gewissen Reagentien; absoluter Alkohol zersetzt sie in wenig Tagen und verwandelt sie in ein schwarzes Pulver von derselben Zusammensetzung, in welchem die Elemente aber nicht mehr in chemischer Verbindung sind. Schwefelkohlenstoff, Benzol können allen Schwefel daraus auflösen unter Zurücklassung eines schwarzen Rückstandes von fein vertheiltem Selen, welches sich in Schwefelkohlenstoff löst und beim Verdunsten daraus in rubinrothen, durchsichtigen Tafeln, ähnlich den von Mitscherlich beschriebenen, krystallisirt.[1]) Wenn man den ersten Niederschlag direct mit absolutem Alkohol behandelt, so erhält man nach kurzer Zeit ein amorphes, schwarzes Pulver, gemengt mit kleinen gelben, glänzenden Krystallen. Das Schwefelselen krystallisirt unter diesen Verhältnissen nicht, aber aller Schwefel scheidet sich in Krystallen ab.

Verdünnte Kali- und Natronlauge zersetzen das Schwefelselen in der Kälte, seine Farbe wird rasch tiefbraun, und wenn das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, löst sich aller Schwefel auf und das Selen bleibt als ein schwarzes amorphes Pulver zurück.

Ueber die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben gleichzeitig auftretender Kohlensäure.

Von R. Fresenius.

(Z. anal. Chem. 1871, 75.)

Verf. hat im theilweise entwässerten Kupfervitriol einen Körper erkannt, der benutzt werden kann, um einem Gemische von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure ersteren zu entziehen. Bei 100° getrocknetes Kupfervitriol nimmt nur wenig Schwefelwasserstoff auf. Bei 250° vollständig entwässertes Kupfersulfat absorbirt den Schwefelwasserstoff sehr energisch, unter starker Erhitzung, gleichzeitig aber tritt durch die Wechselwirkung von dem frei werdenden Schwefelsäurehydrat und dem Schwefelwasserstoff Entwicklung von schwefliger Säure ein. Der bei 150—160° getrocknete Kupfervitriol, der nur noch 1 Mol. Wasser enthält, ist am geeignetesten zur Absorption von

1) Die Zersetzung des reinen orangefarbigen Sulfürs durch absolutem Alkohol erfolgt weit langsamer und erfordert mehrere Wochen, aber sie wird beschleunigt, wenn man eine kleine Menge des schon veränderten Sulfürs hinzusetzt.



Schwefelwasserstoff, er färbt sich unter gelinder Erwärmung in dem Gase rasch schwarz und giebt keine Veranlassung zu weiteren Zersetzungen. Den Kupfervitriol in diesem Zustande wendet Fresenius in Bimsstein aufgesogen an. Auf 60 Gr. Bimsstein, der in erbsengrossen Stücken vertheilt ist, giebt er die concentrirte Auflösung von 30—50 Gr. Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren in eine Schale zur Trockne und erhitzt nachher 4 Stunden auf 150 bis 160°. Zur Aufnahme des Kupfervitriol-Bimmssteines dienen leichte U-förmige Röhrchen, von etwa 10 Cm. Schenkellänge und 15 Mm. Durchmesser. Zu jeder Bestimmung braucht man zwei derselben. Das dem Entwicklungsapparate zunächst stehende wird zu $^5/_6$ mit dem Bimsstein, zu $^1/_6$ mit trocknem Chlorcalcium gefüllt; das zweite enthält im vorderen Schenkel auch Bimsstein, im hinteren in der unteren Hälfte Bleisuperoxyd, in der oberen Chlorcalcium. Das letzte Rohr dient nur dazu etwa im ersten nicht absorbirten Schwefelwasserstoff festzuhalten und zugleich etwa auftretende schweflige Säure zu binden. Das erste U-Rohr enthält etwa 14 Gr. Kupfervitriol-Bimsstein und kann 0,2 Gr. Schwefelwasserstoff aufnehmen. — Zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in roher Soda u. s. w. verfährt man in folgender Weise. Die abgewogene Substanz giebt man in einem Kolben, in dem er durch Salzsäure zersetzt wird. Die entweichenden Gase treten zuerst durch einen Kühler, nachher durch 3 Röhren, die mit Chlorcalcium gefüllt sind und darauf in den gewogenen Absorptionsapparat: die beiden oben erwähnten Kupfervitriol-Röhren und zwei mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllte U-Röhren. Nach der ersten stürmischen Gasentwicklung wird der Zersetzungskolben zum Sieden seines Inhaltes erhitzt, während ein langsamer von Kohlensäure befreiter Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen wird. Nach etwa 15 Minuten langem Sieden saugt man die letzten Spuren der zu absorbirenden Gase in die Absorptionsröhren, ein 10 Minuten andauernder stärkerer Luftstrom genügt hierzu. Directe Versuche zeigten, dass die Anwendung der atmosphärischen Luft zum Nachspülen nicht schädlich wirkt. Die angeführten Beleg-Analysen zeigen gute Resultate.

Ueber neue Schwefelsalze.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 141, 519.)

1 Th. gelbes Chlorpalladammonium (oder $^1/_2$ Th. Einfach-Schwefelpalladium) mit 12 Th. trockner Soda und 12 Th. Schwefel 10 Minuten über der Gebläselampe bei Hellrothgluht geschmolzen, geben eine

rothbraune Schmelze, die in Wasser löslich ist. Durch Salzsäure wird aus dieser Lösung zweifach Schwefelpalladium gefällt. Das Auftreten dieser Schwefelungsstufe schien dem Verf dafür zu sprechen, dass in der Schmelze ein Doppelsalz von Schwefelnatrium und Schwefelpalladium enthalten sein. Schmilzt man die obige Menge der Palladiumverbindung mit nur 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel zusammen, so erhält man eine Schmelze, die nach dem Erkalten mit zarten Nadeln durchsetzt ist. Diese Nadeln zu isoliren gelang nicht. Durch Alkohol konnte das Polysulfuret des Natriums entfernt werden, es blieb dann noch ein Gemisch von den Nadeln und Natriumsulfat übrig. Durch Wasser war letzteres nicht zu entfernen. Das Gemisch wurde analysirt, die für die gefundene Menge Schwefelsäure nothwendige Menge Natrium abgezogen und es blieben dann Natrium, Schwefel und Palladium in dem Verhältniss übrig, wie sie die Verbindung $Na_2 S Pd S_2$ verlangt. Auch durch Zersetzung des Salzes mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat und nachherigem Verdünnen mit Wasser erhielt Verf. eine schwarzbraune amorphe Verbindung: $Ag_2S.PbS_2$, deren Bildung für das Vorhandensein obiger Natriumverbindung spricht. Die Verbindung denkt sich Verf. in folgender Art constituirt:

$$\begin{array}{l} S - Na \\ | \\ Pd = S. \\ | \\ S - Na \end{array}$$

Die Verbindung krystallisirt in braunen metallglänzenden Nadeln, die in Wasser löslich sind, an feuchter Luft aber nicht sich halten. — Das *zweifach Schwefelpalladium* erhält man rein, wenn man die obige Schmelze von 1 Th. Chlorpalladammonium mit 6 Th. Schwefel und 6 Th. Soda mit Alkohol auszieht und dann in verdünnte Salzsäure einträgt. Trocken ist es ein schwarzbraunes Pulver, das beim Erhitzen leicht die Hälfte seines Schwefels abgiebt, dann Halbschwefelpalladium bildet, aber selbst bei anhaltendem heftigen Glühen nicht allen Schwefel verliert. Kochende Salpetersäure oxydirt fast nur den Schwefel theilweise, Königswasser löst das Schwefelmetall sofort. — Ersetzt man die Soda bei dem oben beschriebenen Schmelzen durch Pottasche, so gelingt es nicht, die entsprechende Kaliumverbindung zu erzeugen. Es resultirt vielmehr eine Schmelze, die bei der Behandlung mit Wasser ein ganz unlösliches blauviolettes Pulver hinterlässt, das aus lebhaft metallisch glänzenden sechsseitigen Krystallblättchen besteht. Die Analyse führte zu dem Verhältniss 2K : 3Pd : 4S und Verf. gruppirt diese Atome in der Weise: $K_2SPd_2S.PdS_2$ er nimmt also in diesem Salze Halbschwefelpalladium an. Es gelingt leicht, diese Schwefelungsstufe des Palladiums rein zu erhalten, wenn man 1 Th. Chlorpalladammonium, 6 Th. Pottasche, 6 Th. Schwefel und 3 Th. Salmiak 15—20 Minuten stark glüht. Es erfogt dass als Product abgesehen von kleinen Mengen des obigen violetten Pulvers, die leicht durch Abschlämmen

zu beseitigen sind, in Wasser unlöslich ein Regulus von Halbschwefelpalladium. Das Halbschwefelpalladium ist aschgrau, sehr spröde, lässt sich leicht pulvern. Auf den Bruchflächen zeigt es Metallglanz. Sein spec. Gew. bei 15° C. ist 7,303. Von Säuren in verdünntem Zustande wird das Halbschwefelpalladium gar nicht, von kochendem Königswasser nur schwach angegriffen. Beim Glühen schmilzt die Verbindung und verliert sehr schwer Schwefel, selbst im Wasserstoffstrom gelingt es nur nach langem Glühen allen Schwefel zu entfernen. — Nach der hier beschriebenen Entstehungsweise des Halbschwefelpalladiums glaubt Verf. annehmen zu dürfen, dass die Verbindung in dem oben erwähnten blauvioletten Kaliumsalz enthalten sei. Er denkt sich dasselbe in folgender Weise constituirt:

$$\begin{array}{ccc} S & - & K_2 \\ & & | \\ \overset{IV}{Pd} & - & S_2. \\ & & | \\ S & - & \overset{II}{Pd_2} \end{array}$$

Diese Verbindung bildet in trocknem Zustande stahlblau, unter Wasser blauviolett erscheinende Blättchen, die in dünner Schicht durchscheinen. Sie sind unlöslich in Wasser und vollständig luftbeständig. Beim Erhitzen für sich bei Luftabschluss zerspringen die Blättchen, werden aber nicht zersetzt. In einem Wasserstoffstrom geglüht wird das Salz zum Theil zersetzt, nach dem Glühen ist es ein Gemisch von braunen und mattgrauen Partikeln. Die letzten sind metallisches Palladium, die ersten aber lösen sich in Wasser mit rothbrauner Farbe auf. Verf. glaubt die Wirkung des Wasserstoffstromes nach folgender Gleichung deuten zu dürfen: $2(K_2SPd_2S.PdS_2) + 8H = 4H_2S + 2K_2S.PdS_2 + 5Pd$. In der Lösung sind allerdings 4 At. Kalium auf 1 At. Palladium enthalten, wie directe Bestimmung zeigte. Wird das Kaliumpalladium-Sulfopalladat mit mässig concentrirter Salzsäure übergossen, so wird ihm alles Kalium aber kein Palladium entzogen, es findet dabei keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Die Verbindung wird dabei stahlgrau. Nähere Mittheilungen über diese Erscheinung behält sich der Verf. noch vor.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von K. J. Bayer.

(Ann. Ch. Pharm. 158, 372.)

Zur Gewinnung grösserer Mengen reinen Indiumoxyds empfiehlt Verf. folgende Methode: Freiberger Zink wird in roher Salzsäure gelöst, so dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt; digerirt man mit letzterem die Lösung in der Kälte 24—36 Stunden lang, so schlägt

sich alles Indium auf dem Zink nieder. Das ungelöste Zink wird mechanisch entfernt, entstandenes basisches Chlorzink durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, der zurückbleibende Metallschlamm mit heissem Wasser durch Dekantation ausgewaschen und dann mit Salpetersäure behandelt, wobei sich gewöhnlich etwas Zinkoxyd abscheidet; ohne letzteres zu entfernen, dampft man mit überschüssiger Schwefelsäure ein bis zur Verjagung aller Salpetersäure. Beim Behandeln mit Wasser bleibt Bleisulfat ungelöst, während Indium, Zink, Kupfer, Kadmium und Eisen nebst wenig Blei als Sulfate in Lösung gehen. Die Lösung wird mit Ammoniak in grossem Ueberschuss versetzt; Kupfer, Zink und Kadmium gehen in Lösung, während alles Indium und Eisen mit nur wenig Zink, Kadmium, Blei und Kupfer zurückbleiben. Der ausgewaschene Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung darauf mit überschüssigem Natriumbisulfit so lange gekocht, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Dadurch wird alles Indium frei von Kupfer, Zink, Kadmium und Eisen in Form eines weissen, sehr fein krystallinischen Pulvers gefällt, welches sofort abzufiltriren und mit heissem ausgekochtem Wasser auszuwaschen ist. Bei Gegenwart von viel Eisen mengt sich leicht durch Einwirkung der Luft ein Theil desselben dem Niederschlag bei; derselbe ist am besten durch nochmaliges Auflösen des Niederschlags und nochmaliges Fällen mit Natriumbisulfit zu entfernen. In dem Indiumniederschlag können noch Bleisulfit und Natron vorhanden sein, letzteres, weil die unlöslichen Indiumverbindungen Kali und Natron mit niederreissen. Löst man den Niederschlag in wässriger schwefliger Säure, so bleibt die geringe Menge von Bleisulfit zurück; kocht man nun die Flüssigkeit, so schlägt sich in dem Masse als die schweflige Säure entweicht, das Indium völlig rein nieder. — Die Zusammensetzung dieses unlöslichen Indiumsulfits entspricht der Formel $2Jn_2O_3.3SO_2 + 8HO$ ($Jn = 56,7$). Das Salz ist ein fein krystallinisches, leichtes Pulver; aus seiner Lösung in wässriger, schwefliger Säure wird es beim allmäligen Verdampfen in mit der Lupe erkennbaren Krystallen erhalten; es verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser, bei weiterem Erhitzen aber keine weiteren bestimmten äquivalenten Mengen; bei 260° ist es wasserfrei, bei 280° fängt es an schweflige Säure zu entwickeln und bei Rothgluth bleibt ein durch etwas reducirtes Indium graulichgelb gefärbtes Oxyd zurück. Säuren, selbst verdünnte, lösen es leicht unter Austreibung der schwefligen Säure; es eignet sich deshalb auch besonders zur Darstellung anderer Indiumpräparate. Auch zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Indiums von den anderen Metallen ist es sehr gut verwendbar; bei Gegenwart von viel Eisen ist die Fällung zu wiederholen. Den Niederschlag löst man in Salzsäure und fällt mit Ammoniak; ist Blei vorhanden, so wägt man dieses mit, löst dann in Salzsäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne und zieht mit Alkohol aus; das ungelöste Bleisulfat hält immer, wenn auch nur geringe Mengen von Indium zurück. — Versetzt man eine Lösung

von Indiumchlorür mit Kaliumnitrit, so bleibt dieselbe in der Kälte klar; beim Kochen aber entweicht salpetrige Säure und alles Indium fällt als $Jn_2O_3,3HO$ nieder.

Thermochemische Untersuchungen über die Reihe des Cyans.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 73, 448.)

1. *Cyanwasserstoffsäure.* Ein bekanntes Gewicht derselben wurde im Calorimeter durch sehr concentrirte Salzsäure zersetzt, darauf das Gemisch mit einer grossen Menge Wasser vermischt und die neue Menge von frei gewordener Wärme bestimmt. Ein vorheriger Versuch hatte die beim Vermischen derselben Mengen Salzsäure und Wasser freiwerdende Wärme angegeben. Daraus ergiebt sich die bei der Reaction

$$CHN \text{ (rein und flüssig)} + HCl \text{ (verdünnt)} + 2H_2O = CH_2O_2 \text{ (gelöst)} + NH_4Cl \text{ (gelöst)}$$

frei werdende Wärme = 10900 Cal. Daraus berechnet sich die Wärme der Blausäure-Bildung aus den Elementen = — 37700 Cal. Beim Auflösen in Wasser kann diese Säure je nach den Verhältnissen Wärme absorbiren oder entwickeln. Bei Gegenwart von viel Wasser entwickelt CNH ungefähr + 400 Cal. Bei der Bildung der gelösten Säure findet demnach Absorption von 37300 Cal. statt. Die Verdampfungswärme wurde = 5700 für CNH gefunden. Die Bildung der gasförmigen Säure absorbirt also — 43400 Cal., daraus ergiebt sich die Verbrennungswärme der flüssigen Säure = + 166000 und die der gasförmigen = + 172000 Cal. — Die Blausäure wird also, wie das Cyan, Acetylen, Schwefelkohlenstoff, von den Elementen ausgehend unter Wärmeabsorption gebildet. Alle solche Körper aber sind, wie die Geschichte des Acetylens beweist, sehr geneigt zu Condensationen und polymeren Umwandlungen. Die Geschichte der Blausäure bestätigt diese allgemeine Wahrheit.

Die Reaction $C_2N_2 + H_2 + 2CNH$ würde 4800 Cal. für 2CNH und also 2400 für 1 Aeq. absorbiren. Diese directe Vereinigung findet aber, wie schon Gay-Lussac angegeben und wie der Verf. bestätigt, unter keinen Verhältnissen statt.

Die Wärmeerscheinungen bei der Bildung der Wasserstoffsäuren

$$Cl + H = HCl + 23900 \text{ Cal.}$$
$$Br + H = HBr + 12300 \text{ „}$$
$$J + H = HJ + 800 \text{ „}$$
$$CN + H = HCN - 2400 \text{ „}$$

erklären vollständig die wachsende Schwierigkeit der Bildung aus den Elementen. Allein die Blausäure bildet sich direct durch Vereinigung von freiem Stickstoff mit Acetylen. Dabei findet eine Absorption von 42000 Cal. ungefähr statt, aber diese Bildung erfolgt unter dem Einfluss des electrischen Funkens.

Die Bildung der Blausäure aus ameisensaurem Ammonium wirft einiges Licht auf die Theorie der Amide. Die Reaction $CH_2O_2,NH_3 = CHN + 2H_2O$ würde, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur ausführbar wäre, so dass flüssige Blausäure und Wasser entsteht 13400 Cal. absorbiren, das geschmolzene Salz, welches beide Körper als Gase abgiebt wird nahezu 36000 Cal. absorbiren. Umgekehrt findet bei der Anlagerung von Wasser an das Formamid oder die Blausäure Wärmeentwicklung, im ersteren Falle von 1400 im letzteren von 11800 Cal. statt.

2. *Cyankalium.* Durch directe Versuche wurde gefunden:

CNH beim Lösen in 40 Th. Wasser entwickelt	+ 400 Cal.
CNH (verdünnt) + KOH (verdünnt) entwickelt	+ 2960 „
CNK (rein) beim Lösen in viel (100—140 Th.) Wasser absorb.	— 2960 „

Daraus ergiebt sich, dass die Bildung des Salzes aus den Elementen 12200 Cal. entwickelt. Das Cyan vereinigt sich direct mit Kalium. Dabei werden 53000 Cal. entwickelt. Die Wärme, welche bei der Vereinigung der Blausäure mit Kali frei wird, ist geringer als bei den meisten unorganischen und organischen Säuren und die Blausäure wird auch aus dem gelösten Cyankalium durch fast alle Säuren, selbst durch Kohlensäure frei gemacht. — Bei der Umwandlung des Cyankaliums in wässriger Lösung in ameisensaures Kalium und Ammoniak werden + 8500 Cal. entwickelt. Wie man weiss ist die Reaction eine langsame. Sehr leicht aber wird das geschmolzene Salz durch Wasserdampf zersetzt, denn dabei entwickeln sich 19000 Cal.

3. *Cyanammonium.* Der Verf. hat gefunden, dass die Vereinigung von gelöster Blausäure und gelöstem Ammoniak ungefähr 1300 Cal. entwickelt. Die Auflösung des frisch bereiteten Salzes in 180 Th. absorbirt 4400 Cal. für CHN,NH_3. Aus diesen Zahlen folgt, dass die Verbindung beider Körper als Gase zu festem Cyanammonium 20500 Cal. entwickelt. Bei der Bildung des festen Salzes aus den Elementen wurden + 5500 Cal. entwickelt, während die analoge Bildung des Salmiaks 88000 Cal. entwickelt.

4. *Cyanquecksilber.* Die Bildung aus den Elementen wurde ungefähr — 41000 Cal. [1]) absorbiren, woraus sich ergiebt, dass bei der Vereinigung des Cyans und Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar kein Wärmeeffect stattfinden würde. In der That findet diese Vereinigung auch nicht statt. Die einfache Substitution des Cyans durch Chlor unter Bildung von Quecksilberchlorid würde 25000 Cal. also ungefähr ebenso viel, wie bei derselben Substitution

---

1) Für die Formel C_2NHg mit alten Atomgewichten.

in der Blausäure entwickeln. Bei der wirklichen Reaction aber bildet sich noch Chlorcyan und es werden ungefähr 43000 Cal. entwickelt, das Chlorcyan als gasförmig angenommen.

5. *Cyansaures Kalium.* Die Zersetzung des Salzes durch Salzsäure bei Gegenwart von so viel Wasser, dass die Kohlensäure gelöst bleibt, entwickelte 28800 Cal. Die Lösung des Salzes in 300 Th. Wasser absorbirt — 5200 Cal. Daraus ergiebt sich für die Bildung des Salzes von den Elementen aus eine Entwicklung von 108400 Cal. und für die Vereinigung des Cyankaliums mit Sauerstoff eine Entwicklung von 108400—12200 = 96200 Cal. Daraus erklärt sich die grosse Neigung des Cyankaliums, sich zu oxydiren. — Das gelöste cyansaure Kalium zersetzt sich allmälig in kohlensaures Kalium und kohlensaures Ammoniak. Dabei entwickeln sich nahezu 6500 Cal. weniger, als bei der Zersetzung mit Salzsäure, also 23300 Cal. Diese Zahl ist hoch genug, um die Reaction zu erklären. Man findet gleichfalls eine beträchtliche Wärmeentwicklung, ungefähr 13000 Cal., für die Zersetzung des geschmolzenen Salzes mit Wasserdampf in kohlensaures Kalium, Kohlensäure und Ammoniakgas und man weiss mit welcher Leichtigkeit diese Zersetzung erfolgt. Man ersieht daraus, mit welcher Sorgfalt man bei der Darstellung von Cyankalium den Sauerstoff und Wasserdampf fern halten muss und es ist erklärlich, weshalb dieses Salz, auf troknem Wege dargestellt, fast immer grosse Mengen von kohlensaurem Kalium enthält. In der That entwickelt die Reaction

$$C_2NK + O_2 + 3HO = CO_2,KO + CO_2 + NH_3$$ [1]

bei der Versuchstemperatur nahezu 110000 Cal.

6. *Chlorcyan.* Der Verf. hat diesen Körper mit verdünnter Kalilauge zersetzt und das entstandene Gemenge von cyansaurem und kohlensaurem Salz dann durch Salzsäure in Kohlensäure und Salmiak zersetzt. Die ganze Reaction entwickelt 61700 Cal. Die Verdunstungswärme des Chlorcyans wurde andererseits für CNCl = 8800 Cal. gefunden. Daraus ergiebt sich für die Bildung der flüssigen Verbindung von den Elementen aus Absorption von — 14500 Cal. der gasförmigen von — 23300 Cal. — Die Vereinigung des Chlors mit dem Cyan entwickelt + 26500 (CNCl flüssig) oder + 17700 Cal. (CNCl gasförmig).

7. *Jodcyan.* Die bei der Bildung aus reinem Cyankalium in wässriger Lösung und festem Jod entwickelte Wärme fand der Verf. = 6400 Cal. Die Lösung von Jodcyan in einer grossen Menge (1 Th. in 75 Th.) Wasser absorbirt für CNJ — 2800 Cal. Daraus ergiebt sich für die Bildung aus den Elementen eine Absorption von — 53100 Cal., für die Bildung aus Cyan und Jod (fest) von — 12100 Cal. und wenn alle Körper gasförmig sind von ungefähr — 16400 Cal.

8. *Bromcyan.* Bei der Bildung aus gelöstem Cyankalium und

1) Alte Atomgewichte.

reinem Brom wurden 35400 Cal. entwickelt, jedoch kann der Verf. für die Richtigkeit dieser Zahl nicht einstehen, weil der Lösung des Broms in der Flüssigkeit eine andere, allerdings viel langsamere Reaction folgt. Daraus ergiebt sich für die Bildung von den Elementen aus (CNBr gelöst) — 40000 Cal. oder (CNBr fest) ungefähr — 37000 Cal., für die Bildung aus Cyan und Brom (CNBr fest) + 4000 Cal. und wenn alle Körper gasförmig sind ungefähr — 1000 Cal.

Die Vereinigung des Cyans mit dem Chlor entwickelt also viel Wärme, mit Brom wenig oder gar keine je nach dem Zustande des Broms und bei dem Jod findet immer Wärmeabsorption statt. Daraus erklärt sich, warum die Bildung des Jodürs und selbst des Bromürs nicht direct, sondern nur bei Anwendung von Cyankalium d. h. durch Intervention einer Hülfskraft (energie supplémentaire) stattfindet.

Ueber normale Valeriansäure.

Von Ad. Lieben und A. Rossi.

(Ann. Chem. Pharm. 159, 58.)

Die normale Valeriansäure (diese Zeitschr. N. F. 6, 607) wird bei — 16° nicht fest, sondern nur etwas dicklich. 1 Cc. Säure löst bei 16° etwa 0,1 Cc. Wasser auf; 27 Cc. Wasser lösen 1 Cc. Säure. Das specif. Gewicht, bezogen auf Wasser von der nämlichen Temperatur, ist bei:

0°	20°	40°	99°,3
0,9577	0,9415	0,9284	0,9034.

Das *Natriumsalz* ist ausserordentlich leicht löslich und wurde nicht in Krystallen erhalten. Die in der Wärme gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten gelatinartig. — Das *Baryumsalz*, $(C_5H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in Blättchen; 100 Theile einer bei 10° gesättigten Lösung enthalten 16,906 Theile des Salzes. — Das *Calciumsalz* krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in fettglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$, welche das Krystallwasser schon bei 100°, rascher bei etwas höherer Temperatur verliert. Das Salz scheint bei etwa 70° ein Unlöslichkeitsmaximum zu haben; wird nämlich eine kalt gesättigte Lösung erhitzt, so erfolgt eine Ausscheidung von Krystallblättchen, welche zwischen 60 und 80° am reichlichsten ist; andererseits giebt eine heiss gesättigte Lösung beim Abkühlen einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, dessen Quantität ebenfalls zwischen 60 und 80° am reichlichsten ist. Der beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung entstehende Niederschlag löst sich beim

Wiedererkalten zwar grösstentheils, aber doch nicht vollständig wieder auf; und ebenso wird der beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung entstehende Niederschlag beim Wiedererwärmen dieser Lösung grösstentheils, aber ebenfalls nicht vollständig wieder gelöst; Verf. vermuthen, das in beiden Fällen nicht wieder Gelöste bestehe aus einem schwerlöslichen, basischen Salz. 100 Theile einer bei circa 20° gesättigten Lösung enthalten 8,0809 Theile wasserfreies Calciumsalz. — Das *Mangansalz* wird beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung im Vacuum in kleinen Krystallen von der Zusammensetzung $(C_5H_9O_2)_2Mn + H_2O$ erhalten, die bei 100° wasserfrei werden. Selbst eine verdünnte Lösung des Salzes scheidet beim Erhitzen einen Niederschlag ab, der sich, wenn das Erhitzen nur kurz gedauert hat, beim Abkühlen wieder auflöst, bei längerer Dauer des Erhitzens aber theilweise ungelöst bleibt. Verdünnte Lösungen können deshalb nicht in der Wärme concentrirt werden; das aus ihnen sich abscheidende weisse basische Salz wird bald braun, indem es sich in Manganoxyd verwandelt. — Das *Kupfersalz*, $(C_5H_9O_2)_2Cu$, ist schwer löslich, entsteht daher beim Vermischen der Lösungen von Natriumvalerat und Kupfersulfat als blaugrüner krystallinischer Niederschlag. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösungen im Vacuum krystallisirt es in gruppenförmig vereinigten, mikroscopischen, dunkelgrünen Prismen, deren Pulver heller und mehr bläulich ist. Beim Erwärmen seiner Lösungen entsteht ein in der Kälte nur theilweise wieder löslicher Niederschlag; auch entweicht aus den erwärmten Lösungen leicht Valeriansäure unter Ausscheidung von Kupferoxyd. — Das *Zinksalz*, $(C_5H_9O_2)Zn$, krystallisirt beim Verdunsten der Lösung im Vacuum in dünnen, glänzenden, durchsichtigen, sich fettig anfühlenden Krystallblättern, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren. Beim Erwärmen scheidet die Lösung einen Niederschlag ab, der sich in der Kälte nur theilweise wieder löst. 100 Theile der bei 24—25° gesättigten Lösung enthalten 2,54 Theile Zinkvalerat.

Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper.

Von A. Knop.

(Ann. Chem. Pharm. 159, 36.)

Verf. fand bei der Fortsetzung seiner Versuche über Krystallisation aus Phosphorsalz- oder Boraxschmelze (diese Zeitschr. N. F. 7, 216), dass die aus Phosphorsalzschmelze auskrystallisirten Zinn- und Zirkonverbindungen phosphorsaure sind. Die in einer etwa zwei Stunden lange nahe an der Weissgluth erhaltenen Phosphorsalzschmelze

gebildeten Krystalle wurden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure von der Schmelze getrennt, darauf ein flockiger, scheinbar amorpher Antheil durch Schlemmen beseitigt, und der mehlige, krystallinische Rückstand durch einen mechanischen Aufbereitungsprocess in Partieen von verschiedenen Korn zerlegt; der gröbste, an Quantität geringste Antheil wurde zur Bestimmung der Form und optischen Eigenschaften benutzt, der Antheil von mittlerem, feinerem und feinstem Korn zur Bestimmung des specif. Gewichts und zur Analyse. — Die Krystallisationen aus Boraxschmelze sind Oxyde; zu ihrer Darstellung eignet sich der Perrot'sche Gasofen weniger, weil seine Temperatur so gleichmässig ist, dass Strömmungen in der zähen Boraxschmelze nicht stattfinden, und deshalb nur sehr kleine Krystalle erhalten werden. Verf. bewirkte daher die Krystallisation in einem Platintiegel vor der Glasbläserlampe; der geneigte Tiegel wurde so lange in gleichmässiger Temperatur erhalten, als sich noch unter Umrühren mit einem Platindraht von dem zugesetzten Oxyd auflöste; im Moment der Sättigung bei hoher Temperatur wurde nur die linke oder rechte Hälfte des Tiegels erhitzt. Dadurch geräth die Schmelze in kreisende Strömung und setzt an der weniger heissen Seite allmälig wachsende Krystallisationen ab, die unter dem Mikroscop nicht selten trefflich ausgebildet erscheinen, Taucht man einen Platindraht, der an einem Ende zu einem kreisrunden Oehr von etwa 8 Mm. Durchmesser gebogen ist, in die Schmelze, so spannt sich bei vorsichtigem Herausheben in diesem Oehr eine feine Haut von erstarrender Boraxschmelze aus, welche unmittelbar als meist sehr elegantes mikroscopisches Präparat benutzt werden und zur Beurtheilung des Ganges der Krystallisation dienen kann. Die Krystalle aus Boraxschmelze wurden wie diejenigen aus Phosphorsalzschmelze isolirt und aufbereitet.

Phosphorsaure Zinnsäure. Zinnsäure krystallisirt aus Phosphorsalzschmelze meist in rechtwinkligen Paralellopipeden, die mehr oder minder deutlich auf das polarisirte Licht wirken; Krystalle mittlerer Grösse hatten etwa $^1/_{350}$ Mm. Seitenlänge. Bei Zusatz eines sehr grossen Ueberschusses von Zinnsäure zur Phosphorsalzschmelzc entstanden viel grössere, pyramidale Formen, deren Hauptaxe bis zu $^1/_{10}$ Mm. mass, und die der Anatasform ausserordentlich ähnlich waren; eine mikrogoniometrische Messung ergab einen Basiswinkel der quadratischen Pyramide, welcher sich dem von 136° 36′ hinreichend näherte. Sowohl diese pyramidalen als die vorher erwähnten cubischen Krystalle sind Verbindungen von Phosphorsäure mit Zinnsäure. Bei der Analyse erwies sich, dass die pyramidalen und auch cubische Krystalle von manchen Aufbereitungen auch noch Natron, etwa 4 bis 7 Proc. enthielten. Zur Entfernung dieses Natrongehaltes, welcher in keinem einfachen Aequivalenzverhältniss stand, erhielt Verf. die aufbereiteten Proben einige Zeit mit sogenannter Eisphosphorsäure bei höhrer Temperatur im Fluss. Der Natrongehalt wird dadurch entfernt; nach dem Auflösen der Phosphorsäure zeigen die Krystalle sich an den Ecken und Kanten abgerundet und angegriffen.

Die Analysen natronfreier, respect. auf die angegebene Art von Natron befreiter Krystalle ergab folgende Resultate:

	Pyramidalform I.	Cubische Formen verschiedener Aufbereitung II.	III.	IV.
SnO_2	67,61	48,73	63,20	73,43
PO_5	31,37	51,06	35,86	27,55
	98,98	99,79	99,06	100,98

I. entspricht annähernd der Formel $3SnO_2,PO_5$, II. annähernd der Formel SnO_2,PO_5, IV. annähernd der Formel $3SnO_2,PO_5$. — Das spec. Gewicht der Cuben fand Verf. zu 3,61, das der Pyramiden 3,87 und 3,98. Das Material zu diesen Bestimmungen war indess nicht vorher mit Eisphosphorsäure behandelt. — Aus dem Mitgetheilten erhellt, in welcher Weise die Angaben Wunder's (diese Zeischr. N. F. 7, 286) über die aus Phosphorsalz oder aus einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax krystallisirte Zinnsäure zu interpretiren sind. —

Phosphorsaure Zirkonerde und *phosphorsaure Norerde.* Zur Gewinnung des Materials benutzte Verf. von Dr. Krantz in Bonn bezogene lose Zirkonkrystalle, welche von einem Hügel zwischen dem Saluda Cap und Ashevill, Buncombe Co., Nord-Carolina, in Nordamerika stammten. Dieselben waren licht graubraun, opak und von der einfachen Combination P.∞P. Als Norerde bezeichnet Verf. denjenigen Antheil der aus den genannten Zirkonen gewonnenen Erde, der von Svanberg (Berzelius' Jahresbericht, XXV (1846), 149) als Norerde angesehen wurde; Verf. will mit dieser Bezeichnungsweise kein Urtheil über die Existenz oder Nichtexistenz des Noriums abgeben; bei den Schmelzversuchen des Verf.'s konnten wesentliche Unterschiede zwischen Zirkonerde und Svanberg's Norerde nicht beobachtet werden. Einen Körper, welcher das Absorptionspectrum des Jargoniums (diese Zeitschr. N. F. 5, 221 u. 442) zeigte, konnte Verf. in den von ihm verarbeiteten Zirkonen nicht finden. — Geglüht war die Zirkonerde compacter, die Norerde lockerer und voluminöser. Aus Phosphorsalzschmelze krystallisirten die Phosphate beider Erden in mikroskopischen, farblosen, durchsichtigen und glattflächigen rechtwinkeligen Parallelopipeden, die viel schwächer auf polarisirtes Licht wirkten als die entsprechenden Titan- und Zinnverbindungen; durchschnittlich waren die Krystalle der Zirkonerdeverbindung grösser als die der Norerdeverbindung; das spec. Gew. der ersteren war 3,12, das der letzteren 3,14. Die Analysen ergaben:

Zirkonerdephosphat	1.	2.
ZrO_2	51,18	50,85
PO_5	47,26	43,66
	98,44	94,51

Norerdephosphat	1.	2.	3.	4.
NrO_2	47,21	48,88	50,80	51,07
PO_5	43,67	48,64	43,52	45,12
	90,88	97,52	94,32	96,19

Der Verlust lässt sich als Natron betrachten. Eine Probe der Norerdeverbindung enthielt nach Behandlung mit Eisphosphorsäure

45,58 Proc. NrO_2 und 53,70 Proc. PO_5, was der Formel NrO_2,PO_5 entspricht.

Phosphorsaure Niobsäure scheint unkrystallisirbar zu sein. Niobsäure löst sich in grosser Menge in Phosphorsalzschmelze, ohne dass beim Erkalten eine Trübung eintritt. Beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure bleiben unzersetzbare, amorphe, glasige Stücke. —

Verf. hat versucht, die aus der Phosphorsalzschmelze krystallisirten Phosphate von Zirkon- und Norerde durch Schmelzen mit Borax zu zerlegen. Nach zweistündigem Weissglühen war das Zirkonerdephosphat unverändert geblieben, das Norerdephosphat war zum grössten Theil ebenfalls unverändert, ein anderer Theil erschien in grösseren unregelmässig gestalteten Platten, welche eine aus krystallinischen Wachsthumsformen zusammengesetzte Structur hatten oder sehr regelmässige hexagonale Sternbildungen zeigten, die in Bezug auf Schönheit mit den Schneesternen wetteiferten. Auch einzelne prismatische Formen, welche der krystallisirten Erde eigen sind, waren zu bemerken. Auf eine specifische Verschiedenheit von Zirkon- und Norerde kann aus dem Angeführten schon deshalb nicht geschlossen werden, weil eine vollkommene Identität der angewandten Phosphate nicht erwiesen war.

Zirkonerde krystallisirte aus *Boraxschmelze* in sehr schönen wasserhellen und flächenreichen Krystallen; die grössten derselben waren $^{12}/_{86}$ Mm. lang und $^{4}/_{86}$ Mm. breit. Sie sind dem Brookit sehr ähnlich; bezieht man ihre Form auf die des letzteren, so stellen sie die Combination $\infty\bar{P}\infty.\infty P.\breve{P}\infty.\bar{P}\infty$ dar. Das Verhalten gegen das polarisirte Licht spricht für das rhombische System; specifisches Gewicht 5,42.

Die Krystalle von *Norerde aus Boraxschmelze* hatten etwa $^{1}/_{16}$ von der Grösse derjenigen der Zirkonerde, und erschienen auch in der Form verschieden von letzteren. Sie erschienen als kurze dicke, quadratische Prismen mit pyramidaler Zuspitzung, zeigten aber auch andere Flächen, die bei der unvollkommnen Art der Ausbildung nicht wohl zu deuten waren. An einem einzelnen Individuum wurde die Neigung zweier Polkanten der Pyramide annähernd $= 80^0$ in der Hauptaxe, also $= 100^0$ in der Basisecke bestimmt. Spec. Gewicht 5,52. — Scheint nach dem angeführten auch ein Unterschied zwischen Zirkon- und Norerde zu bestehen, so verschwindet dieser doch wieder vollständig, sobald man beide Erden in einer im Oehr der Platindrahts ausgespannten Haut von Boraxschmelze in der oben angegebenen Weise krystallisiren lässt. Die Krystallisationen beider Erden treten dann in ganz gleicher Weise auf. Sie sind rechtwinklige Systeme von Wachsthumsformen, deren Balken von vierseitig prismatischer Form und scheinbarer Rechtwinkligkeit sich nach drei Richtungen unter 90^0 verschiedenwerthig verhalten; manchmal sind die Glieder bis zum einheitlichen Abschluss eines Individuums angewachsen, welches dann die Form der grossen Brookitcombination erkennen lässt. Auch einzelne kurze dicke Prismen mit pyramidalen Endflächen sind

zu bemerken; an einem solchen Krystall wurde der Polkantenwinkel von 80° gemessen. Löst man eine solche Boraxschmelze in Säuren, so sind die Krystallgerippe in ihre einzelnen Glieder zerfallen, deren Contact- und Krystallflächen zur Bildung scheinbarer Combinationen Veranlassung geben, die nicht einfach aufzulösen sind. — Svanberg hat auch als Unterschied beider Erden angegeben, dass die eine mit Kaliumsulfat ein lösliches, die andere ein unlösliches Doppelsalz liefert. Ersteres bildet bei starker Concentration einen zähen Gummi; wird dieser aber eingedampft und mit Kaliumbisulfat in der Glühhitze geschmolzen, so resultirt beim Auflösen in Wasser wieder ein unlösliches und ein lösliches Doppelsalz, welches letzteres sich wieder in derselben Weise verhält wie das erste lösliche u. s. w.

A. E. Nordenskiöld (Poggend. Ann. 24, 626 (1861)) betrachtet die aus *Boraxschmelze krystallisirte* Niobsäure als rhombisch und fand deren spec. Gew. 5,48 und 5,20. Verf. erhielt Niobsäure aus Borax, vor der Glasbläserlampe geschmolzen, in Formen, die auffallend mit den trigonalen Wachsthumsformen des Chlorkaliums aus wässriger Lösung übereinstimmten. Bei fortgesetztem Schmelzen unter Erhitzung der einen Tiegelhälfte entstanden sehr regelmässige Würfel, deren Kanten bis zu $^1/_5$ Mm. lang wurden. Sie erschienen diamantglänzend, unter den Mikroskop schwach violett, in Masse licht chokoladebraun, vielleicht von einer Spur Eisen. Spec. Gew. 4,31. Verf. vermuthet, dass Nordenskiöld's Säure Tantalsäure enthielt. Den Krystallisationserscheinungen nach hält Verf. die Niobsäure für regulär. Die Krystalle wirken indess entschieden auf das polarisirte Licht. Verf. hält es aber für möglich, dass letzteres bedingt sei durch die Bildung von Lamellensystemen, welche, gegen die Unterlage des Krystalls unter 45° geneigt, eine Lamellarpolarisation des Lichtes bedinge, an welcher die Molecularconstitution der Substanz an sich keinen Antheil hat.

Ueber die gallussauren Aether.

Von Fr. Ernst und C. Zwenger.

(Ann. Ch. Ph. 159, 27.)

Zur Darstellung der Aether der Gallussäure leitet man durch eine Lösung von Gallussäure in den betreffenden wasserfreien Alkohol in der Siedehitze trocknes salzsaures Gas bis zur Sättigung, dampft die meist dunkelgefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne, erhält den zerriebenen Rückstand anhaltend bei 100° und erhitzt ihn zweckmässiger Weise dann noch langsam bis zu seinem Schmelzpunct, um die Krystallisation hindernde Verunreinigungen zu verflüch-

tigen. Der Aether wird dann dem Rückstand durch kochendes Wasser entzogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Gallussaurer Aethyläther, $C_7H_5O_5,C_2H_5 + 2^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in durchscheinenden, meist gelblichen rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche, die bei raschem Erhitzen bei etwa 90° im Krystallwasser schmelzen, bei allmäligem Erwärmen auf dem Wasserbad dagegen undurchsichtig werden und ihr Krystallwasser verlieren ohne zu schmelzen, wasserfrei bei 150° zur farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, und in kleinen Mengen bei einiger Vorsicht in glänzenden Nadeln sublimirt werden können. Er löst sich wenig in kaltem, leicht in schwach erwärmten Wasser und in Alkohol und Aether. Aus Chloroform, in welchem er selbst in der Siedehitze sich nur sehr wenig löst, krystallisirt er beim Erkalten und langsamen Verdunsten in wasserfreien, weissen, stark seideglänzenden feinen langen Nadeln. Er ist geruchlos; seine angenehm bitter schmeckenden Lösungen reagiren sauer. Kali- und Natronlauge verseifen den Aether schon in der Kälte; bei Luftabschluss lässt die Gallusssäure sich aus der Lösung wieder ausfällen, bei Luftzutritt treten, namentlich beim Erwärmen, die nämlichen Farbenveränderungen ein, welche die Gallussäure zeigt. — Die Wasserstoffatome in den Hydroxylen im Radical des Gallussäureäther können noch durch Metall ersetzt werden. Alkalicarbonate werden in der Wärme zerlegt, und die meisten Salze der Schwermetalle geben mit den Lösungen des Aethers Niederschäge, welche letzteren indess keine constante Zusammensetzung zu haben scheinen. Mit löslichen Bleisalzen entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag, dessen Bleigehalt zwischen 55 und 59,8 Proc. schwankte; aus einer Lösung dieser Bleiverbindung in Essigsäure wurden Krystalle erhalten, deren Bleigehalt zwischen 42,8 und 45,8 Proc. schwankte, und die ausserdem Essigsäure enthielten. Durch Kupferacetat entsteht ein rothbrauner, durch Zinkacetat ein weisser, beim Trocknen dunkel werdender Niederschlag. Eisenoxydsalze geben eine tiefblaue Färbung, Eisenoxydulsalze eine schwach violette Färbung, die an der Luft rasch blau wird; Silbernitrat und Goldchlorid werden schon in der Kälte reducirt. — Die einzige Verbindung von constanter Zusammensetzung, welche Verf. erhalten konnten, ist ein Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_7H_4NaO_5.C_2H_5 + C_7H_5O_5.C_2H_5$. Man erhält dasselbe, indem man zu einer Lösung des Aethers in wenig gelinde erwärmtem Wasser eine kalte gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat in sehr geringem Ueberschuss zusetzt; nach einigen Minuten scheiden sich beim Schütteln unter Kohlensäureentwicklung kleine harte, etwas gelbliche Krystalle aus, die in kaltem Wasser kaum löslich sind, aus heissem Wasser dagegen bei einiger Vorsicht umkrystallisirt werden können; Kochen und längeres Erwärmen der Lösung zersetzt sie. Die Verbindung reagirt ganz schwach alkalisch, scheidet bei Zusatz von Salzsäure unveränderten Gallussäureäther ab, und lässt beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern das eine Molecül Gallussäure unverändert subli-

miren, während die Natriumverbindung zu einer dunkeln Masse zersetzt wird. Die Lösung der Krystalle giebt mit Merallsalzen Niederschläge, die ebenfalls keine constante Zusammensetzung zeigen. — Beim Kochen oder längerem Erwärmen einer Lösung der Natriumverbindung fällt ein citrongelber krystallinischer, seideglänzender Niederschlag, der sich nicht in kaltem Wasser, leicht dagegen und mit intensiv gelber Farbe in Kali- und Natronlauge löst; er entsteht noch leichter beim Erwärmen einer mit etwas überschüssigem Natriumcarbonat versetzten Lösung des Gallussäureäthers. Derselbe besteht aus *saurem ellagsaurem Natrium*, $C_{14}H_5O_8Na + H_2O$; das Wassermolecül dieses, in kochendem Wasser mit schwach saurer Reaction etwas löslichen Salzes wird erst über 100° ausgetrieben, wobei das Salz mattgelb wird; Salzsäure scheidet aus demselben Ellagsäure ab. — Mit Kaliumcarbonat konnte in der Kälte keine Verbindung des Gallussäureäthers erhalten werden; beim Erwärmen oder längerem Stehen entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag von ellagsaurem Kalium. — Die Lösung des Gallussäureäthers in Ammoniak scheidet bei Lufzutritt rasch ellagsaures Ammoniak als grünlich gelbes, in Ammoniak kaum lösliches krystallinisches Pulver aus. Dabei färbt sich die Lösung, welche bei Luftabschluss dargestellt kaum gelblich erscheint, zuerst intensiv rosenroth und Johannisbeerenroth und wird dann bei der Ausscheidung des ellagsauren Aammoniaks wieder farblos, eine Erscheinung, die sich sehr gut zur Veranschaulichung des Uebergangs der Gallussäure in Ellagsäure benutzen lässt.

Gallussäure-Amyläther, $C_7H_5O_5.C_5H_{11}$, bildet feine, seideglänzende, weisse Nadeln, schmilzt bei 139° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, lässt sich in kleinen Quantitäten sublimiren, ist geruchlos, schmekt bitter, löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser; eine kochend gesättigte Lösung, die sauer reagirt, erstarrt beim Erkalten fast vollständig zum Krystallbrei. Beim Erhitzen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser schmilzt der Aether schon weit unter dem Siedepunct des Wassers zu einem gelblichen Oel. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Chloroform. Mit Natriumbicarbonat konnte eine der des Gallussäureäthers analoge Verbindung nicht erhalten werden; erwärmte Lösungen, die mit Alkalicarbonaten versetzt sind, scheiden ebenfalls ellagsaure Salze ab, und auch sonst verhält sich der Amyläther ganz dem Aethyläther analog.

Ueber einige organische Superjodide.

Von Dr. S. M. Jörgensen.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 247.)

Kaliumtrijodid. Dass die Auflösung von Jod in Jodkalium, wenigstens wenn die Lösung mit Weingeist hervorgebracht ist, die Ver-

bindung KJ_3 enthält, folgert der Verf. aus der Thatsache, dass dieser weingeistigen Lösung (wenn genau 1 Mol. KJ auf 1 Mol. J gelöst war) durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff nur Spuren von Jod entzogen werden, dass umgekehrt durch eine weingeistige Lösung von Jodkalium einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff alles Jod leicht genommen wird. Eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium wird durch Schütteln mit Quecksilber vollständig entfärbt unter Fällung von Quecksilberjodid. Ein Theil des Jods bleibt aber in Lösung, da sich nach der secundären Reaction $2HgJ + KJ = KJ.HgJ_2 + Hg$ das lösliche Quecksilberdoppelsalz bildet. Die weingeistige Lösung von Kaliumtrijodid wird durch Schütteln mit Quecksilber ebenfalls entfärbt, aber ohne Abscheidung von Jodür, hier verläuft die einfache Reaction $KJ_3 + Hg = KJ.HgJ_2$. Das in Wasser und Weingeist unlösliche Kupferjodür löst sich beim tagelangen Digeriren mit einer weingeistigen Lösung von Jod bei einer Temperatur, die 30° nicht überschreitet, in reichlicher Menge. Durch Wasser wird aus dieser Lösung kein Kupferjodür gefällt, weingeistige Jodkaliumlösung aber scheidet sofort alles Jodür ab. Giesst man die so erhaltene trübe Flüssigkeit in viel Wasser, so löst sich alles wieder auf, durch das Wasser wird das Kaliumtrijodid wieder zersetzt und das Kupferjodür bekommt wieder genug freies Jod zur Lösung. Jodkalium hat also zu Jod in weingeistiger Lösung grössere Anziehungskraft, als Kupferjodür, das Kaliumtrijodid muss in weingeistiger Lösung eine Verbindung sein. Schüttelt man die braune Lösung, die aber zuletzt erhalten wurde mit Quecksilber, so scheidet sich Quecksilberjodür ab, das Filtrat von demselben ist grün, enthält also eine Cupriverbindung. Setzt man zu dieser grünen Flüssigkeit weingeistige Jodkaliumlösung, so wird sie braun von frei werdendem Jod, Kupferjodür scheidet sich ab, $KJ.HgJ_2$ bleibt in Lösung. Man sieht also, die Lösung muss mehr Jod enthalten als dem Kupferjodür entspricht. Beim Verdunsten liefert die grüne Lösung rothe Krystalle, welche Kupferjodür und Quecksilberjodid in nicht constantem Verhältnisse enthalten. Fügt man zu der grünen Lösung Ammoniak, so wird sie blau und es scheiden sich grössere Krystalle ab. Dieselben Krystalle bekommt man beim Vermischen erwärmter Lösung von $KJ.HgJ_2$ und schwefelsaures Cuprotetrammonium. Die Krystalle können mit weingeistiger Ammoniaklösung ohne Zersetzung gewaschen werden. Dann vor dem Lichte geschützt getrocknet haben sie die Zusammensetzung: *Cuprotetrammonium-Quecksilberjodid*: $4NH_3.CuJ_2.2HgJ_2$. Wird die braune Lösung von Kupferjodür in jodhaltigem Weingeist auf 30° erwärmt und fügt man auf dieselbe Temperatur erwärmte weingeistige Ammoniaklösung in geringem Ueberschuss zu, so bildet sich in wenigen Stunden ein braunschwarzer krystallinischer Niederschlag, der mit Weingeist gewaschen und rasch über Chlorcalcium getrocknet vor Luft geschützt sich hält. Die Krystalle bilden rhombische Tafeln, die gegen polarisirtes Licht sich verhalten wie Turmalin. Sie besitzen die Zusammensetzung: $4NH_3.CuJ_2.J_2$: *Cuprotetrammoniumtetrajodid*. Uebergiesst man die Krystalle

dieses Tetrajodids mit Weingeist und fügt metallisches Quecksilber zu, so verwandelt sich die braune Verbindung in eine blaue Krystallmasse, die aus weingeistigem Ammoniak umkrystallisirt und mit diesem Gemische blaue glänzende Prismen darstellt. Dieselbe Verbindung bekommt man durch Vermischen der warmen Lösung von schwefelsaurem Cuprotetrammonium und $2KJ.HgJ_2$, von denen letztere überschüssiges KJ enthält. Diese blauen Krystalle sind *Cuprotetrammonium-Quecksilberjodid:* $4NH_3.CuJ_2.HgJ_2$. — Vermischt man eine bis auf 50° erwärmte Lösung von salpetersaurem Cuprotetrammonium mit einer auch auf 50° erwärmten Lösung von Jod in Jodkalium, filtrirt durch einen heissem Trichter in ein Gefäss das auf 50° erwärmt ist, so scheidet sich nach einigen Stunden eine braune Krystallmasse aus dem Filtrate ab. Dieselbe Verbindung bekommt man beim Vermischen der schwach erwärmten Lösung von schwefelsauren Cuprotetrammonium mit jodhaltiger Jodkaliumlösung. Die Krystalle können mit Wasser rasch gewaschen und dann unter Wasser aufbewahrt werden. Sie sind *Cuprotetrammoniumhexajodid*: $4NH_3.CuJ_2J_4$. — Fügt man zu einer weingeistigen auf 50° erwärmten Lösung von Kaliumtrijodid einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid in kaltem Wasser gelöst, so bilden sich zuerst Krystalle von Quecksilberjodid, die allmälig in Superjodid übergehen. Der braune krystallinische Niederschlag kann mit Wasser rasch gewaschen werden. Er besteht aus rhombischen Tafeln, die das polarisirte Licht absorbiren. Durch Weingeist und durch wässriges Jodkalium werden sie zersetzt. Diese Verbindung ist *Quecksilberhexajodid:* HgJ_6. — Dieses Quecksilbersuperjodid ist mit dem gelben Quecksilberjodid isomorph. Auch die Superjodide des Cuprotetrammonium sind unter sich und mit dem Jodür desselben Radicals isomorph. Man erhält dieses, wenn man zu einer Auflösung von essigsaurem Kupfer in Ammoniak festes Jodkalium setzt und schüttelt in Form von schwarzblauen Tafeln und Zusammensetzung: $4NH_3.Cu.J_2.H_2O$. Die rothe Modification des Quecksilberjodids hält Verf. für ein Superjodid des Quecksilberjodüres. $Hg_2J_2.J_2$. Es zeigt gegen das polarisirte Licht das Verhalten der oben beschriebenen Superjodide, die Wärmeerzeugung beim Uebergange der gelben Modification in die rothe spricht für eine Vergrösserung der Moleküel bei diesem Vorgange, schliesslich ist es isomorph mit Quecksilberchlorür und wenn man auch bis jetzt keine Krystalle von Quecksilberjodür kennt, so ist doch anzunehmen, dass Quecksilberjodür mit dem Quecksilberchlorür isomorph ist, also dieselbe Form hat wie das rothe Quecksilberjodid.

Ueber die quantitative Bestimmung des Gerbstoffsgehaltes der Eichenrinde. Von C. Neubauer. — Verf. hält die von ihm etwas modificirte Methode von Loewenthal, welche darauf beruht, dass Gerbstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Indigo durch übermangansaures Kali derart zerstört wird, dass mit dem letzten Verschwinden der blauen Farbe

auch die letzte Spur Gerbstoff oxydirt ist, für genau und zuverlässig. Den dieser Methode öfter gemachten Vorwurf, dass auch andere Bestandtheile der Eichenrinde durch Chamäleon zerstört werden könnten, kann man nach Neubauer dadurch beseitigen, dass man zuerst die Summe von Gerbstoff und anderen oxydirbaren Körpern titrirt, dann den Gerbstoff durch Thierkohle fortnimmt und dann abermals titrirt. Die Erfordernisse zur Titrirung sind folgende: 1. *Indigocarminlösung.* Je 30 Gr. reinen teigförmigen Indigocarmin löst man durch Schütteln mit kaltem Wasser zu einem Liter, filtrirt, füllt die Lösung in Flaschen zu 240 Cc. und verstopft diese, nachdem sie 1 Stunde auf 70° erwärmt waren. Die blaue Farbe dieser Lösung muss, wenn von ihr 20 Cc. auf 750 Cc. verdünnt und mit 10 Cc. verdünnter Schwefelsäure versetzt sind, auf Zusatz von Chamäleon durch grüngelb in rein goldgelb übergehen. Ist das nicht der Fall, treten röthliche oder braune Nüancen auf, so ist der Indigocarmin nicht zu benutzen. 2. *Tanninlösung.* 2 Gr. bei 100° getrockneter Tannin löst man zum Liter. Man prüft das Tannin am einfachsten auf seine Reinheit nach der Methode von Hammer. Die Lösung giebt ungemein leicht Veranlassung zur Schimmelbildung, man bewahrt sie auf in gut verschlossenen, etwa 15 Gr. fassenden Gläschen, in denen sie längere Zeit auf 70° erwärmt war. 3. *Chamäleonlösung* wird so gestellt, dass 1 Cc. 0,002 Gr. Tannin anzeigt (10 Gr. krystallisirtes Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser gelöst). Statt auf Tannin kann man auch, wenn solches nicht gehörig rein vorhanden ist, die Chamäleonlösung auf Oxalsäure stellen und dann gebraucht man noch 4. *Zehntel-Normal-Oxalsäure* 6,3 Gr. Oxalsäure im Liter gelöst. Hier ist zu berücksichtigen, dass nach directen Versuchen des Verfassers 15 Mol. krystallisirte Oxalsäure 2 Mol. Tannin in ihrer Wirkung zu Chamäleon entsprechen, 63 Gr. Oxalsäure brauchen dieselbe Menge Chamäleonlösung wie 41,2 Gr. Tannin. Ausser diesen Lösungen hat man noch verdünnte reine Schwefelsäure und fein gepulverte mit Salzsäure ausgezogene und nachher gehörig gewaschene Thierkohle nöthig. — Die Chamäleonlösung wird nun zunächst auf die Indigolösung gestellt, indem 20 Cc. der letzteren, mit 750 Cc. Wasser verdünnt, mit 10 Cc. verdünnter Schwefelsäure versetzt und nun die Chamäleonlösung zugetropft wird. Derselbe Versuch wird darauf wierholt unter Zusatz von 10 Cc. Tanninlösung. Die Chamäleonlösung wird wie schon angedeutet, so gestellt, dass 1 Cc. derselben 0,002 Gr. Tannin entspricht. Dieselbe Menge Chamäleon, welche 10 Cc. Tanninlösung verlangen, soll auch mindestens für 20 Cc. Indigolösung nothwendig sein. Bei der Titrirung des Gerbstoffgehaltes in Eichenrinden, macht man von 20 Gr. Eichenrindenpulver 1 Liter Auszug, verdünnt 10—20 Cc. dieser Lösung mit 750 Cc. Wasser, fügt 20 Cc. Indigolösung zu und titrirt wie oben angegeben. — Von den Stoffen, welche neben der Gerbsäure in der Eichenrinde vorkommen können, haben, wie Versuche von Cech nachweisen, viele, wie Zucker, Essigsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Fette, Gummi, Harnstoff u. s. w., wenn sie in verdünnter Lösung vorhanden sind, keinen Einfluss auf das Resultat der Titration. Pectinsäure aber übt, wie Büchner früher mit unreinen, die Verf. jetzt mit reinen Präparaten von Pectinsäure zeigten, einen schädlichen Einfluss aus. Dieser ist aber leicht zu beseitigen. Pectinsäure wird durch Thierkohle nicht gefällt, Gerbsäure aber vollständig. Bei der Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in Eichenrinden verfährt man desshalb zunächst wie oben angegeben. Dann aber misst man noch 2 Mal 10—20 Cc. des Rindenauszuges ab, versetzt jede Portion für sich mit Thierkohle, schüttelt nun und filtrirt nach einiger Zeit die eine Probe. Giebt das Filtrat nach Zusatz von Natriumacetat und Eisenchlorid keine Dunkelfärbung, so ist alle Gerbsäure absorbirt, man filtrirt dann die zweite Probe, verdünnt das Filtrat gehörig, setzt Indigo und Schwefelsäure zu und titrirt wieder. Die hier für den Indigo nicht verlangte Menge Chamäleon bringt man bei der früher in Gerbsäure gefundenen in Abzug, sie beträgt etwa 0,2—0,5 Cc. Die Resultate können nun noch beeinflusst sein durch Substanzen, die sich wie Gerbstoff gegen Chamäleon und Thier-

kohle verhalten, z. B. Gallussäure. In der Eichenrinde aber ist die Anwesenheit von Gallussäure nach Stenhouse nicht zu erweisen. Die Beleg-Analysen zeigen, dass nach der Methode gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden, auch wenn sie von verschiedenen Analytikern ausgeführt wurde. Dass durch Ausziehen der Rinde mit heissem Wasser nur eine sehr unbedeutende Quantität der Gerbsäure zerstört wird bewiess der Verf. durch den Versuch, dass selbst nach 3stündigem Kochen der Rinde mit Wasser nur 0,2—0,4 Proc. weniger Gersäure gefunden wurde, als bei Herstellung des Auszuges auf kaltem Wege. Verf. empfiehlt aber die systematische Auslaugung der Rinde in der Weise, wie man nach Schützenbach in den Zuckerfabriken die Rüben extrahirt. — Bei der oben beschriebenen Methode hat der Verf. das Tannin der Galläpfel zu Grunde gelegt. Es fragt sich, ob in gleicher Weise wie das Tannin auch die Gerbsäure der Lohe vom Chamäleon oxydirt wird. Die Natur, die Moleculargrösse der Eichenrindengerbsäure ist noch nicht bekannt. Die Zahlen, die bei obiger Titration erhalten werden, können desshalb nie den wirklichen Gehalt der Rinde an Gerbsäure ausdrücken, sondern nur andeuten, wie gross der relative Gehalt der Rinde an Gerbsäure ist, auf Tannin bezogen. Die Zahlen können nur dazu dienen die Rinden in ihrem Gehalt an wirksamer Gerbsäure zu vergleichen. Die Berechnung der Moleculargrösse der Eichenrindengerbsäure, wie sie von Wagner durchgeführt ist, erweisst der Verf. als ganz fehlerhaft. Nur bei Eichenrinde ist aber die vom Verfasser etwas modifiirte Methode v. Löwenthal zur Bestimmung der Gerbsäure anzuwenden, alle gerbsäurehaltigen Körper, die zu gleich Gallussäure enthalten, wie z. B. Sumach sind nicht nach obiger Methode zu analysiren, die Gallussäure wird vom Chamäleon oxydirt und in Thierkohle gebunden wie die Gerbsäure.

Die Methode von Wagner zur Gerbsäurestimmung, bei der aus schwach schwefelsaurer Lösung die Gerbsäure durch schwefelsaures Cinchonin gefällt wird, ist nach dem Verf. durchaus unbrauchbar. Das gerbsaure Cinchonin löst sich in verdünnter Schwefelsäure und ist selbst in Essigsäure nicht unlöslich. Auch der Weg, den Löwe eingeschlagen hat, um den störenden Einfluss des Pectins zu beseitigen (Ausziehen des zur Trockne gebrachten Rindenauszuges mit Alkohol, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Lösen in Wasser und nachheriges Titriren mit Chamäleon), hält Verf. für gefährlich. Es gelingt nicht alle Gerbsäure durch Alkokol dem trocknen Extract zu entziehen und bei dem wiederholten Eindampfen liegt die Gefahr einer theilweisen Zersetzung der Gerbsäure sehr nahe.

Bei der Herstellung des Rindenauszuges ist es zunächst durchaus nothwendig die Lohe, wie sie im Handel vorkommt, feiner zu pulvern und Staub und Fasern innig mit einander zu mischen. Der Staub enthält immer mehr Gerbsäure als die groben Fasern der Rinde. Die Rinden sind sehr hygroscopisch, man muss, um vergleichbare Resultate zu erzielen, die auszuziehenden Proben bei 100° trocknen. Kalte Extraction für sich reicht nicht aus, um die Rinde an Gerbstoff zu erschöpfen. Die früheren Angaben von Lipowitz und Mittenzwei, dass in der Rinde die Gerbsäure zum Theil leicht ausziehbar, zum Theil schwer löslich vorkomme, bestätigte der Verf. Er empfiehlt die Rindenpulver zuerst mit Hülfe einer Real'schen Presse kalt zu extrahiren, dass dadurch nur theilweise erschöpfte Rohmaterial aber noch durch Auskochen vollständig von Gerbsäure zu befreien. 20 Gr. bei 100° getrocknete Rinde wurden mit 200 Gr. Wasser befeuchtet, das Gemisch in die Real'sche Presse gespült, 16 Stunden digerirt und dann 1 Liter Extract abgedrückt. Das Rindenpulver wurde sodann in einen Kolben gebracht, mit $^3/_4$ Liter Wasser $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Jedes Extract wurde für sich untersucht und das erhaltene Resultat getrennt aufgeführt. — Kochen im Papin'schen Topfe lieferte Auszüge, die zur Bestimmung des Gerbstoffs nicht zu benutzen waren.

(Z. analyt. Chem. 1871, 1.)

Ueber die wichtigsten gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden des Arsens. Von R. E. O. Puller. — Durch die folgende Untersuchung sollte festgestellt werden, unter welchen Verhältnissen die Bestimmung des Arsens als Trisulfid, als Ammonium-Magnesium-Arseniat und als Uran-Arseniat die genauesten Resultate gäbe.

1. *Bestimmung als Arsentrisulfid.* Das Arsentrisulfid ist so wenig löslich in Wasser und wird auch durch Kochen mit Wasser so wenig verändert, dass es gut zu quantitativer Bestimmung benutzt werden kann. Lässt man das Schwefelarsen zur vollständigen Abscheidung längere Zeit in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, so mischt sich dem Arsentrisulfid Schwefel bei. Dieser Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden. Vertreibt man gleich nach beendigtem Einleiten von Schwefelwasserstoff den Ueberschuss dieses Gases durch einen Kohlensäurestrom, so ist das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff nicht nöthig. Bei 100° verliert das Schwefelarsen alle Feuchtigkeit, man kann aber die Temperatur beim Trocknen bis 160° steigen ohne einen Verlust befürchten zu müssen. Die Fällung von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff wird nur vollständig aus stark saurer Lösung. Auch der Schwefel, der mit dem Schwefelarsen niederfällt, wenn die Lösung Eisenchlorid enthält, kann durch Schwefelkohlenstoff beendigt werden. Man trocknet den Niederschlag und entzieht ihm dann den Schwefel durch Aufgiessen des Schwefelkohlenstoff in Portionen von je 10 Cc. — Der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Arsensäure hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel. Dieser Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Löst man das gefällte Schwefelarsen in Ammoniak, filtrirt vom nicht gelösten Schwefel, fällt aus dem Filtrat das Schwefelarsen wieder durch Salzsäure, so ist das Ausziehen der nun viel geringeren Schwefelmenge sehr leicht. Man kann auch das gewogene Gemisch von Schwefelarsen und Schwefel oxydiren, den Schwefelgehalt durch Bariumchlorid niederschlagen und so indirect das Arsen bestimmen.

2. *Bestimmung als Ammonium-Magnesium-Arseniat.* Verf. untersuchte zunächst die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes. 1 Th. des wasserfreien Niederschlages löst sich in 2784 Th. Wasser; in 15904 Th. eines Gemisches von 1 Th. Ammoniak und 3 Th. Wasser; in 1386 Th. einer Lösung von 1 Th. NH_4Cl in 60 Th. Wasser; in 886,7 Th. einer Lösung von 1 Th. NH_4Cl in 7 Th. Wasser; in 2879 Th. einer Mischung von 1 Th. NH_4Cl, 10 Th. Ammoniak (0,96 spec. Gew.) und 60 Th. Wasser; in 32827 Th. der Magnesiummischung von Fresenius; in 4389 Th. einer Lösung von 5 Th. Ammoniumnitrat in 250 Th. Wasser; in 2561,5 Th. einer Lösung von 3 Th. Chlorkalium in 200 Th. Wasser; in 1422 Th. einer ammoniakalischen Auflösung von 3,5 Gr. Weinsäure zu 250 Cc. in 933,5 Th. einer schwach ammoniakalischen Auflösung von 2,5 Gr. Citronensäure zu 250 Cc. — Das Ammonium-Magnesiumarseniat hat an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $(NH_4)MgAsO_4 + 6H_2O$. Bei 100° getrocknet: $2(NH_4MgAsO_4) + H_2O$. Nach Wittstein's Methode oder im Stauerstoffstrom vorsichtig geglüht liefert das Salz genau $Mg_2As_2O_7$. — Die Zersetzung des getrockneten Niederschlages durch Glühen mit Schwefel und nachheriges Wägen der Magnesia kam Verf. zu keinen genauen Resultaten. Die Zersetzung mit saurem Ammoniumsulfat giebt genügende Resultate, wenn man den Glührückstand auslaugt und den Gehalt an Magnesiumsulfat in demselben bestimmt. — Bei dem Fällen von Natriumarseniat durch Magnesiummischung fällt eine geringe Spur von basischem Magnesiumsulfat mit nieder. Die Lösung des Niederschlages in Salmiaklösung ist aber so bedeutend, dass man mit einer Fällung sich begnügen kann. Für je 16 Cc. des Filtrates soll man 1 Mm. NH_4MgAsO_4 zu der gewogenen Menge addiren. — Arsenige Säure führt man am einfachsten durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung, Arsentrisulfid durch rauchende Salpetersäure in Arsensäure über. Dass Arsentrisulfid durch Schwefel und Schwefelammonium in eine Lösung

übergeführt würde, aus der durch Magnesiumgemisch das Arsen gefällt würde, konnte Verf. nicht bestätigen.

3. *Bestimmung als Uranoxyd-Arseniat.* Der Niederschlag, den essigsaures Uran in einer Lösung von Arsensäure hervorbringt, ist in Wasser und Essigsäure nicht löslich. Seine Abscheidung wird durch Kochen beschleunigt, das Absetzen wird befördert durch Zusatz von einigen Tropfen Chloroform. Wenn man den Niederschlag mit Ammoniumnitrat befeuchtet oder im Sauerstoffstrom glüht, bekommt man $(UrO_4)As_2O_7$. Die hier erhaltenen Resultate sind sehr genau. (Z. analyt. Chem. 1871, 41.)

Beobachtungen über amorphen Schwefel. Von R. Weber. — Durch Vermischen einer Auflösung von 1 Th. Natriumhypersulfit in 2,5 bis 3 Th. Wasser mit Salzsäure erhält man den Schwefel nach einiger Zeit in Form eines dünnflüssigen Oels. Namentlich bei einer Temperatur, die 10° nicht überschreitet, bekommt man eine gute Ausbeute. Presst man diesen Schwefel, um ihn von dem anhängenden festen Schwefel zu trennen, durch ein Leintuch, so bekommt man ihn von Farbe und Consistenz des Eigelbes. Sein spec. Gew. ist 1,920—1,926. Dieses spec. Gew. stimmt überein mit dem des weichen durch rasche Abkühlung erhaltenen. Schon nach einigen Stunden wird der Schwefel bei ruhigem Stehen zäh, nach 24 Stunden ist er fest. Durch Wirkung von Wärme z. B. heisser Dämpfe ausgesetzt erstarrt der flüssige Schwefel rascher, dabei wird vorübergehend die Temperatur des Schwefels um 4—5° höher als die der Umgebung. Der dünnflüssige Schwefel löst sich vollkommen in Schwefelkohlenstoff, der erstarrte nur noch theilweise. Je nach der Art der Erstarrung ist die Menge des unlöslichen Schwefels verschieden. Ist die Erstarrung während des ruhigem Stehens eingetreten, ist die Menge des amorphen unlöslichen Schwefels sehr gering; wurde aber die Flüssigkeit bis zum Erstarren gerührt, so ist die Menge des amorphen Schwefels gross. Schon wenn hier die Erstarrung nur bis zum Zähwerden vorgeschritten ist, scheidet sich beim Uebergiessen des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff eine nicht mit letzterem mischbare Flüssigkeit ab, die aus amorphem Schwefel besteht. Diese zähe Flüssigkeit erstarrt unter plötzlicher Erwärmung beim Kneten zwischen den Fingern. — Der aus der sauren Lösung des Natriumhypersulfits nach der ersten Abscheidung des flüssigen Schwefels allmälig noch fallende in Krusten abgesonderte Schwefel enthält bis 36 Proc. unlöslichen amorphen Schwefel. — Alle diese Beobachtungen sprechen gegen die Annahme, dass der amorphe Schwefel direct ein Zersetzungsproduct der Hypersulfit wäre. Andere Einflüsse werden noch zu finden sein, die den zuerst löslichen Schwefel in den unlöslichen Zustand überführten. Verf. untersuchte desshalb den flüssigen Schwefel auf die Anwesenheit von fremden Beimengungen. Beim Erwärmen bläht sich der flüssige Schwefel auf und verbreitet daher den Geruch nach Schwefelwasserstoff. Dieser Geruch war vorher nicht zu bemerken, der Schwefelwasserstoff muss das Zersetzungsproduct eines anderen Körpers, des Wasserstoffsupersulfids sein. Je reicher der flüssige Schwefel an diesem Supersulfid ist, um so länger bleibt er flüssig; es gelang dem Verf. 0,16—0,17 Proc. Wasserstoffsupersulfid in dem Schwefel nachzuweisen. Wie dieses Supersulfid gebildet wird, hat er nicht erkennen können. Ob nun auch andere Substanzen dieses Flüssigbleiben des Schwefels bewirken können, untersuchte Verf. direct. Reiner Schwefel kann nach dem Schmelzen bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur nicht flüssig erhalten werden. Viel weicher bleibt der Schwefel, wenn man ihn im geschmolzenen Zustande mit etwa ½ Proc. seines Gemisches an Chlorschwefel versetzt, nach einigen Tagen erstarrt auch diese Mischung, beim Erwärmen wird sie zuerst flüssig, dann unter plötzlicher Temperatursteigerung fest, löst sich nach dem Erstarren nur theilweise in Schwefelkohlenstoff. Aehnlich wie der Chlorschwefel wirken verzögernd auf das Erstarren des Schwefels auch Jod, Brom, Fette, Paraffin. — Der flüssige lösliche Schwefel

geht in den unlöslichen über, wenn er längere Zeit mit Flüssigkeit in Contact, bleibt. Dass aber der pulverförmige Schwefel, wie er als Schwefelmilch erhalten wird, durch Berührung mit Säuren amorph würde, konnte der Verf. nicht bestätigen. Ebensowenig konnte Verf. die Behauptung von Berthelot bestätigen, dass der Schwefel in amorphem Zustande durch Zersetzung von Schwefelverbindungen erhalten würde, in denen der Schwefel electropositiver Bestandtheil sei (z. B. SO_2) dagegen in löslicher Form aus solchen, in denen der Schwefel electropositiv auftrete. Im Gegentheil hat der aus Schwefelwasserstoff durch oxydirende Agentien erhaltene Schwefel entschieden den Charakter des amorphen, z. B. von dem durch verdünnte rauchende Salpetersäure aus Schwefelwasserstoff gefällten Schwefel waren 74 Proc. in Schwefelkohlenstoff unlöslich. — Aus einfach Schwefekalium gefällter Schwefel ist amorph, aus Polysulfureten der Alkalimetalle abgeschiedener Schwefel ist löslich. Der durch Zersetzung von Wasserstoffsupersulfid erhaltene Schwefel ist löslich. Verf. glaubt, dass der Schwefel amorph niederfällt, wenn er aus einer Verbindung abgeschieden wird, in der er durch starke Affinität gehalten wird, dass dagegen aus lockeren Verbindungen der Schwefel in löslicher Form abgeschieden werden kann.

(Pogg. Ann. 141, 432.)

Ueber normalen Amylalkohol und Capronsäure. Von Ad. Lieben und A. Rossi. — Das spec. Gew.[1]) des von den Verf.'n dargestellten normalen Amylalkohols (siehe diese Zeitschr. N. F. 6, 607) ist bei:

0°	20°.	40°	99°,15
0,8296	0,8168	0,8065	0,7835

Amylchlorür, C_5H_9Cl, siedet bei 106°,6 unter 739,8 Mm. Druck. Spec. Gew. bei:

0°	20°	40°
0,9013	0,8834	0,868

Amylbromür, C_5H_9Br, siedet bei 128°,7 unter 739,4 Mm. Druck. Spec. Gew. bei:

0°	20°	40°
1,246	1,2234	1,2044

Amyljodür, C_5H_9J, siedet bei 155°,4 unter 739,3 Mm. Druck. Spec. Gew. bei:

0°	20°	40°
1,5435	1,5174	1,4961

Amylacetat, $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$, siedet bei 148°,4 unter 737 Mm. Druck. Spec. Gew. bei:

0°	20°	40°
0,8963	0,8792	0,8645

Die Verwandlung des Jodamyls in Amylacetat vermittelst Silberacetats geht sehr glatt; Verf. erhielten aus 29 Grm. Jodamyl 18 Grm. Acetat, während sich 19 Grm. berechnen.

Normale Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, erhielten Verf., indem sie aus Bromoder Jodamyl und Cyankalium Cyanamyl darstellten und letzteres mit Kaliumhydrat zerlegten. Dieselbe ist eine wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare, scharf sauer schmeckende Flüssigkeit, deren Geruch schwächer und weniger unangenehm ist als der der gewöhnlichen Capronsäure. Siedepunct 204°,5 bis 205 unter 738°,5 Mm. Druck. Spec. Gew. bei:

0°	20°	40°	99°,1
0,9449	0,9294	0,9172	0,8947.

(Den Siedepunct der aus gewöhnlichem Cyanamyl dargestellten Capronsäure fanden Verf. bei 199°,7 unter 732 Mm. Druck.

(Ann. Chem. Pharm. 159, 70.)

---

1) Alle specif. Gewichte sind bezogen auf Wasser von der Temperatur, bei welcher die Bestimmung gemacht wurde. — Alle Barometerstände sind auf 0° reducirt.

Ueber das Metanaphtalin. Von M. Berthelot. — Der Verf. weist nach, dass der von Pelletier u. Walter unter diesem Namen beschriebene, aus Harztheer abgeschiedene Kohlenwasserstoff, von dem er durch Dumas eine von den obengenannten Chemikern herrührenden Probe erhalten hat, kein chemisches Individium, sondern ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen ist. Es besass anfänglich den von P. u. W. angegebenen Schmelzpunct 67°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war derselbe jedoch auf 80°, nach zweimaligem auf 95° und nach dreimaligen auf 105° gestiegen. (Bull. soc. chim. 14, 119.)

Untersuchung eines Himalayathees. Von Ph. Zöller. — Frühere Untersuchungen des Verf.s haben ergeben, dass die Aschenzusammensetzung der Blätter sich während ihres Wachsthums fortwährend ändert; mit dem Aelterwerden nehmen die Blätter absolut und relativ an Kali und Phosphorsäure ab, dagegen an Kalk und Kieselsäure zu. Da die besten Theesorten aus den jüngsten Theeblättern bereitet werden, da überhaupt die Güte des Thees im umgekehrten Verhältniss zum Alter der Blätter steht, so lässt sich durch die Aschenanalyse die Qualität eines Thees feststellen. Diese Voraussetzung bestätigt Verf. durch die Untersuchung einer ausgezeichneten vom Himalaya stammenden Theesorte. Der Thee war schön schwarz, der Länge nach sehr fest und dünn gerollt; sein Aufguss mit heissem destillirtem Wasser hatte den feinsten Theegeruch und Geschmack und eine dunkelgelbe Farbe, wurde beim Erkalten rothbraun und milchig trübe. Der Thee entrollte sich nur schwierig und bestand aus schmal lanzettförmigen, noch wenig entwickelten, jungen Blättern, vermischt mit Abschnitten schon weiter entwickelter, übrigens zarter Blätter. 100 Thl. des Thees enthielten 4,95 Thl. Wasser und gaben 5,63 Thl. Asche (— deren Zusammensetzung siehe unten —); 100 Thl. lufttrockener Thee enthielten 5,38 Proc. Stickstoff. — Bei der Bestimmung des Extracts wurde nicht beabsichtigt, den Thee völlig zu erschöpfen, sondern nur die Menge löslicher Bestandtheile zu bestimmen, welche in den wie üblich bereiteten Theeaufguss übergehen; 100 Grm. Thee wurden mit 3 Liter kochendem Wasser übergossen und 1/4 Stunde lang damit in Berührung gelassen, dann der Blätterrückstand nochmals ebenso lange mit einer grossen Wassermenge behandelt; die durch Eindampfen der Auszüge erhaltene Extractmenge betrug bei 100° getrocknet 36,26 Proc. Das bei 100° getrocknete Extract enthält 10,09 Proc. Stickstoff und 11,46 Proc. Asche; die ausgezogenen Blätter enthalten (bei 100° getrocknet) 3,48 Proc. Stickstoff und 3,06 Proc. Asche. — Aschenzusammensetzung:

	Theeasche	Extractasche	Asche des ausgezogenen Blattes
Kali	39,22	55,15	7,34
Natron	0,65	0,68	0,69
Magnesia	6,47	3,13	11,45
Kalk	4,24	0,95	10,76
Eisenoxyd	4,38	1,73	9,53
Manganoxyduloxyd	1,03	0,43	1,97
Chlor	0,81	0,81	Spur
Phosphorsäure	14,55	7,89	25,41
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	4,35 [1])	2,92	7,57 [1])
Kohlensäure u. s. w.	24,30	26.31	25,28
	100,00	100,00	100,00

---

1) Sandhaltig.

100 Thl. Theeasche setzen sich zusammen aus:

30,82 Asche der mit Wasser ausgezogenen Blätter
69,18 „ des Extracts
100,00

Es berechnen sich aber:

	In 30,82 Asche der ausgezogenen Blätter	In 69,18 Asche des Extracts	Und hiernach in 100 Theeasche
Kali	2,26	38,16	40,42
Natron	0,21	0,47	0,68
Magnesia	3,53	2,17	5,70
Kalk	3,31	0,66	3,97
Eisenoxyd	2,94	1,20	4.14
Manganoxyduloxyd	0,61	0,30	0,91
Chlor	Spur	0,63	0,63
Phosophorsäure	7,89	5,46	13,35
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	2,33 [1])	2,02	0,35 [1])
Kohlensäure u. s. w.	7,72	18,21	25,93
	30,80	69,28	100,08

Aus der Zusammensetzung der Asche ergiebt sich, dass dieselbe nicht nur einen Schluss auf das Alter der Blätter gestattet, sondern auch sehr leicht bereits ausgezogene und aufs Neue zu Thee verarbeitete Blätter von nicht ausgezogenen unterscheiden lässt.

Zur Bestimmung des Theegehalts wurden die bei 100° getrockneten Blätter, zu feinem Pulver zerrieben, mit englischer nur wenig verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad bis zur Verflüssigung erhalten. Darauf wurde das Ganze mit etwas Wasser verdünnt, die Schwefelsäure mit breiigem Bleihydrat entfernt, und die Masse successiv mit 86procentigem Alkohol ausgekocht. Die verhältnissmässig sehr wenig gefärbte Lösung setzte über Nacht einen krystallinischen weissen Absatz ab, der kein Theïn war, wohl aber mit Silbernitrat die charakteristische Silberverbindung des *Theobromins* lieferte und sich auch im Uebrigen wie letzteres verhielt. Aus dem Filtrat vom Theobromin wurden nach dem Entfärben durch Blutkohle zunächst durch Concentration, dann durch Ausziehen der Mutterlauge mit Aether zusammen 4,94 Thl. Theïn aus 100 Thln. lufttrocknem Thee erhalten. Nimmt man an, dass alles Theïn in den Theeaufguss übergehe, so gehen in diesem Theïn 1,42 Proc. Stickstoff in den Aufguss; der Aufguss enthält aber im Ganzen 3,56 Proc. Stickstoff vom Gewicht des lufttrocknen Thees, von welchen also 2,13 Proc. nicht in Form von Theïn vorhanden sind; nimmt man an, dass diese 2,13 Thl. Stickstoff in der Form von Eiweiss vorhanden sind, so enthält der Aufguss von 100 Thln. Himalayathee neben dem Theïn noch 13,7 Thl. Eiweis. — Verf. betrachtet den Himalayathee als dem besten chinesischen Thee an die Seite zu setzen. — Ob der Theobromingehalt für den Himalayathee charakteristisch ist, bleibt einstweilen dahingestellt; als Verf. 2 Theesorten des Handels ganz in der oben angegebenen Weise auf Theobromin untersuchte, konnte keine Spur Theobromin nachgewiesen werden. (Ann. Chem. Pharm. 158, 180.)

Ueber die Kresole des Steinkohlentheers. Von H. L. Buff. — Verf. hat eine zwischen 204—205° siedende Menge von Steinkohlentheerkreosot auf Chlorbenzoyl einwirken lassen. Als Product erhielt er eine feste Verbindung und eine Flüssigkeit. Der feste Körper wurde in weissen, harten, spröden, grossen Krystallen erhalten; sein Schmelzpunct ist bei

1) Sandhaltig.

70—70,5°, sein Erstarrungspunct bei 52°,6. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen überein mit denjenigen des benzoesauren Parakresols, welches nach A. Engelhardt und Latschinoff bei 70° schmilzt. Das aus dem festen Aether abgeschiedene Kresol wurde vollkommen farblos erhalten. Der Siedepunct desselben scheint bei 205° zu liegen. Es erstarrte in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Schmelzpunct 34°. Besitzt scharfen Uringeruch. Die Eigenschaften dieses Kresols lassen dasselbe als Parakresol erscheinen. Die neben dem festen Aether erhaltene Flüssigkeit siedet oberhalb 360°. Sie erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Schwefelcyanammonium und Wasser. Durch Kochen mit weingeistigem Kalihydrat wurde sie in Benzoesäure und Kresol zersetzt. Letzteres konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Schmelze mit Kalihydrat gibt mit Eisenchlorid die Reaction der Salicylsäure, wonach es nicht reines Metakresol zu sein scheint.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 378.)

Ueber die Anwendung von rothem Blutlaugensalz zum Nachweis von Kobalt, Nickel und Mangan. Von Alfred H. Allen. — Bei der Prüfung auf Kobalt mit rothem Blutlaugensalz ist es nicht erforderlich, Weinsäure zuzusetzen. Die tief rothe Farbe der Lösung tritt, wie Spear Parker in des Verf.'s Laboratorium gefunden hat, ebenso gut bei Gegenwart von Ammoniaksalzen auf. Eine Nickellösung, zu der Ammoniak, Salmiak und überschüssiges rothes Blutlaugensalz gesetzt ist, trübt sich beim Kochen und in kurzer Zeit scheidet sich die ganze Menge des Nickels als ein kupferrother, oft den Gefässwänden anhängender Niederschlag ab. So lässt sich das Nickel selbst bei Gegenwart von viel Kobalt erkennen und das Vorhandensein des letzteren wird gleichzeitig durch die tiefrothe Farbe der Lösung erkannt. Der rothe Nickel-Niederschlag enthält weniger Nickel als die Formel des Ferricyannickels verlangt; beim Kochen mit Natronhydrat wird er rasch zersetzt und in einen Niederschlag verwandelt; dabei entwickelt sich Ammoniak. — Fügt man zu einer mit Salmiak und Ammoniak versetzten Lösung von schwefelsaurem Mangan nach und nach rothes Blutlaugensalz, so bildet sich zuerst ein weisser Niederschlag, der auf Zusatz von mehr rothem Blutlaugensalz eine tief braune Farbe annimmt. Das Mangan wird auf diese Weise vollständig gefällt und die Reaction ist sehr geeignet, um Mangan von Nickel und Kobalt zu unterscheiden. Bei Gegenwart von Weinsäure tritt sie ebenfalls ein, aber wenn gleichzeitig viel Eisen vorhanden ist entsteht selbst beim Kochen kein Niederschlag. In Zinklösungen wird durch Salmiak, Ammoniak und rothes Blutlaugensalz weder in der Kälte, noch in der Hitze eine Veränderung bewirkt, nur wenn das Erhitzen sehr lange fortgesetzt wird, bildet sich eine leichte, weisse Trübung. (Chem. News 23, 290.)

Eine neue Methode zur Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk. Von J. B. F. Herreshoff. — Der Verf. trägt 1 Grm. des zu untersuchenden Chlorkalks, mit Wasser zerrieben in 20 Cc. einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt (30 Grm. $SnCl_2$ in Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und auf 1000 Cc. verdünnt) ein und fügt dann noch 10—12 Cc. Salzsäure hinzu. Die Reaction ist energisch und vollständig und man erhält eine vollkommen farblose Lösung. Zu dieser fügt man einige Tropfen Stärkelösung und Jodkalium und tritrirt das überschüssige Zinnchlorür mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kalium (13,8738 Grm. in 1000 Cc.) von dem man so lange zufliessen lässt, bis bleibende Blaufärbung eintritt. Der Verf. giebt dieser Methode den Vorzug vor der gewöhnlich angewandten mit arseniger Säure und Jod.

(Chem. News 23, 293.)

Vorläufige Notiz über die Amidoderivate des Orcins. Von John Stenhouse. — *Triamido-Orcin* $C_7H_5(NH_2)_3O_2$. Zur Reduction des Trinitroorcins eignet sich am besten Natriumamalgam. Die Flüssigkeit färbt sich dabei zuerst braun und wird dann farblos. Dieselbe Verbindung entsteht übrigens auch beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Der Verf. giebt über die Eigenschaften dieses Körpers Nichts an.

Amido-Diimido-Orcin $C_7H_5(NH_2)(NH)_2O_2$. Wenn man die durch Reduction mit Natriumamalgam erhaltene Lösung an der Luft stehen lässt, so absorbirt sie rasch Sauerstoff und nimmt eine prachtvoll blaue Farbe an, in Folge der Bildung von Amido-Diimido-Orcin. Auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure zu dieser Lösung scheidet sich das *schwefelsaure Salz* der neuen Base in dunkel purpurrothen, glänzenden Schuppen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie nur wenig löslich sind, von grosser Schönheit erhalten werden können. Wendet man statt der Schwefelsäure Salzsäure an, so erhält man das *salzsaure* Salz in dünnen seideartigen, dunkelbraunen Nadeln, die in Wasser viel leichter löslich sind, als das schwefelsaure Salz. Das *salpetersaure* Salz bildet purpurrothe Schuppen, es gleicht sehr dem schwefelsauren, ist aber leichter löslich und wird durch überschüssige Salpetersäure zersetzt. Das *oxalsaure* Salz krystallisirt in schwer löslichen purpurrothen Schuppen, das *pikrinsaure* bildet schwer lösliche irisirende grüne Nadeln oder Tafeln, das *essigsaure* ist leichter löslich. Die freie Base kann durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Ammoniak oder durch genaues Neutralisiren der ursprünglichen blauen alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure erhalten werden. Sie scheidet sich in undurchsichtigen Nadeln mit grünem Glanz ab. Sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak aber leicht in Natronlauge mit schöner tief blauer Farbe, die beim Kochen allmählich unter Freiwerden von Ammoniak verschwindet. — Salpetersäure wirkt leicht auf die Base ein und führt sie in eine Säure über, die krystallisirende Salze liefert.

(Chem. News 23, 292.)

Untersuchungen über die Bereitung und die Eigenschaften des Propyl- und (Iso-) Butylchlorürs. Von Js. Pierre u. Ed. Puchot. — Die Chloride wurden durch Sättigen der Alkohole mit Salzsäure und was den Verf. vortheilhafter erschien durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf dieselben und fractionirte Destillation des Productes bereitet. Aus 480 Grm. Propylalkohol erhielten sie 180 Grm. ganz reines Chlorür. Dieses siedet bei 46°,5. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,9156, bei 19°,75 = 0,8918 und bei 39° = 0,8671. Das Isobutylchlorür, von dem die Verf. ungefähr 650 Grm. bereitet haben, ist eine leicht bewegliche, völlig wasserhelle Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, wiewohl etwas zwiebelartigem Geruch. Siedepunct 69° unter gewöhnlichem Luftdruck. Spec. Gew. bei 0° = 0,8953, bei 27°,8 = 0,8651, bei 59° = 0,8281. (Compt. rend. 72, 832.)

Ueber ein neues Doppelsalz des Thalliums. Von R. J. Friswell. — Wenn heisse Lösungen von Kaliumplatincyanür und kohlensaurem Thallium gemischt werden, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche nach dem Trocknen bei 100° im durchfallenden Licht prachtvoll carmoisinroth, im auffallenden intensiv bronzegrün mit starkem Metallglanz sind. Dieses Salz ist nicht Thalliumplatincyanür, denn beim Behandeln mit Säuren schäumt es stark auf und entwickelt viel Kohlensäure. Das eigentliche Thalliumplatincyanür, welches man durch Zersetzung von Baryumplatincyanür mit schwefelsaurem Thallium erhält, ist gelblich weiss und ohne allen Dichroïsmus. Die Analyse des neuen Salzes zeigte, dass es eine Verbindung von Thalliumplatincyanür mit kohlensaurem Thallium von der

Formel $PtTl_2Cy_4 + CO_3Tl_2$ war. Beim Behandeln mit warmer Salpetersäure giebt es Kohlensäure ab und hinterlässt einen fleischfarbigen Rückstand, der aus warmem Wasser in langen farblosen Nadeln krystallisirt und Thalliumplatincyanür ist. Mit Jodkalium zersetzt es sich in Jodthallium, Kaliumplatincyanür und kohlensaures Kalium. Es kann dargestellt werden durch Mischen von 4,334 Grm. Kaliumplatincyanür ($PtK_2Cy_4 + 3H_2O$) mit 1,36 Grm. kohlensaurem Thallium, oder von 7,094 Grm. Thalliumplatincyanür mit 4,68 Grm. kohlensaurem Thallium, oder von 4,384 Grm. Baryumplatincyanür mit 9,36 Grm. kohlensaurem Thallium. Es ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem. Die wässrige Lösung ist vollständig farblos und scheidet, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, das Salz beim Erkalten nicht in Krystallen ab. Es scheiden sich weisse Krystalle ab, welche entweder ein Hydrat oder ein blosses Gemenge der beiden Bestandtheile sind. Um das Salz umzukrystallisiren, wendet man am besten eine heisse verdünnte Lösung von kohlensaurem Thallium an. Die Lösung giebt im Spectrum keine Absorptionsstreifen

(Chem. Soc. J. [2] 9, 461.)

Notiz über Trinitrothymol-Methyläther. Von Roland J. Atcherley. — Thymol-Methyläther, bereitet durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Thymol in Jodmethyl, wurde unter gelinder Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung sehr vorsichtig mit Hülfe einer kleinen Pipette zu rauchender Salpetersäure gesetzt und die resultirende tief gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt. Es sammelte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine grosse Menge von Harz an, welche nach dem Erkalten leicht entfernt werden konnte, während eine geschmolzene Substanz auf dem Boden des Gefässes blieb. Diese war Trinitrothymol-Methyläther $C_{11}H_{13}(NO_2)_3O$. Das Alkohol krystallisirt derselbe in schönen, irisirenden, gelblichen Platten, die bei 92° schmelzen und beim Erhitzen auf dem Platinblech explodiren. In Wasser, selbst in siedendem, ist er nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Schwefelsäure löst ihn ebenfalls und aus dieser Lösung wird er durch Wasser unverändert wieder gefällt.

(Chem. News 24, 96.)

Bestimmung der freien Flusssäure. Von P. Guyot. — Die Methode, welche der Verf. empfiehlt beruht darauf, dass, wie Nicklès beobachtet, Fluorkalium mit Eisenchlorid einen weissen Niederschlag $FeFl_3 + 2KFl$ giebt. Die Lösung der freien Flusssäure wird genau mit reinem kohlensaurem Kalium neutralisirt. Ein Ueberschuss davon muss sorgfältig vermieden werden. Dann wird filtrirt (wovon? F.) und die Bestimmung mit einer titrirten Eisenchloridlösung ausgeführt. Hat man einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalium angewandt, so kann dieser mit reiner Salzsäure neutralisirt werden, denn die Gegenwart von Chlorkalium, salpetersaurem oder schwefelsaurem Kalium verhindert die Fällung nicht. Es ist besser kohlensaures Kalium zum Neutralisiren anzuwenden, als kohlensaures Natrium, weil man um alles Fluor als $FeFl_3 + NaFl$ auszufällen Alkohol zusetzen muss, da dieses Salz in Wasser merklich löslich ist.

(Compt. rend. 73, 273.)

Untersuchungen über die Wirkung der Substanzen, welche die Zersetzung des chlorsauren Kaliums bei der Sauerstoffbereitung befördern. Von E. Baudrimont. — Der Verf. theilt nur die Resultate mit, zu welchen seine Versuche geführt haben:

1. Das chlorsaure Kalium ist eine wirklich endothermische Substanz.

2. Seine Zersetzung in Chlorkalium und Sauerstoff durch gewisse Oxyde (CuO, MnO_2) ist eine einfache Contactwirkung.

3. Das Erglühen, welches bei der Zersetzung des Salzes in Gegenwart dieser Körper eintritt, rührt von dem plötzlichen Freiwerden seiner Bildungswärme (calorique de formation) her.

4. Bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd besitzt das chlorsaure Kalium die Eigenschaft schon unterhalb der Temperatur seines Schmelzpunctes flüssig zu werden. (Compt. rend. 73, 254.)

Notiz über einen neuen blauen Farbstoff aus dem Eserin. Von A. Petit. — Wenn man Eserin, die Base in den Calabarbohnen, genau mit verdünnter Schwefelsäure sättigt und dann überschüssiges Ammoniak hinzusetzt, so färbt sie sich auf dem Wasserbade succesive roth, hell, roth, rothgelb, gelb, grün und schliesslich blau. Dampft man zur Trockne, so bleibt eine prachtvoll blaue, in Wasser und Alkohol lösliche Substanz zurück, die in langgezogenen Prismen krystallisirt, die Seide ohne Mitwirkung von Beizmitteln und eben so die Haut, die Nägel u. s. w. färbt. Säuren verwandeln das Blau in ein sehr schönes Violettpurpur. Die filtrirte saure Lösung ist im durchfallenden Licht violett, im auffallenden carminroth. Wird das Eserin direct, ohne vorherige Sättigung mit Schwefelsäure mit Ammoniak behandelt, so erhält man einen grünlichen, viel weniger löslichen Rückstand, der mit Säuren eine im durchfallenden Licht weinrothe, im auffallenden ziegelrothe trübe Lösung giebt. Der Verf. will diese Reactionen genauer studiren. (Compt. rend. 72, 569.)

In der letzten Zeit ist die chemische Literatur durch wichtige Erscheinungen erweitert worden, auf die wir hier vorläufig, ohne eingehende Besprechung, nur aufmerksam machen können, da die Werke noch im Anfang ihrer Entstehung sind.

1. Das **„Handwörterbuch der Chemie.“** *Auf Grundlage des von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Kolbe und Fehling herausgegebenen Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.* Braunschweig. Fried. Vieweg u. Sohn. 1871, unter der Leitung und umfassenden Betheiligung von Fehling herausgegeben, verspricht, da es sehr schnell erscheinen wird und viele der bedeutendsten Chemiker zu Mitarbeitern hat, ein höchst lebendiges Bild des augenblicklichen Zustandes der Chemie zu geben. Da ferner die einzelnen Aufsätze ihren Gegenstand vollständig zu erschöpfen suchen und mit vollständigen Litteraturangaben versehen sind, so wird das Handwörterbuch für viele Zwecke eine ganze chemische Bibliothek entbehrlich machen. Sehr zu beachten ist ferner, dass die hauptsächlichsten Aufsätze von Forschern geschrieben werden, die sich mit den behandelten Gegenständen besonders eingehend beschäftigt haben oder eine besondere Vorliebe für dieselben hegen; es muss aus diesem Umstande nothwendig ein besonderer Reiz der Aufsätze entspringen.

Das zweite Werk: **„Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie.“** *Anorganische Chemie in* 3 *Bänden.* 6. *Aufl.* Heidelberg. Carl Winter. 1871“ verfolgt einen sehr ähnlichen Zweck wie das Handwörterbuch nur in ganz anderer Form. Auch dies Werk giebt eine zusammenfassende Darlegung der Chemie, die Weiterführung des so berühmten, eine zuverlässige chemische Quelle bildenden Werkes von Gmelin.

In dieser neuen Bearbeitung soll durch den bewährten Herausgeber des organischen Theils des Gmelin's, die gesammte Wissenschaft mit allen Einzelheiten, kurz und übersichtlich, wie dies nur in einem Handbuch möglich ist, aufgezeichnet werden.

Die Ausstattung beider Werke ist den bekannten Verlagsbuchhandlungen entsprechend. Hübner.

Ueber die gegenseitige Vertretung einiger Metalloide.

Von G. Gustavson.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 28/16. Sept. 1871.)

Wie früher (diese Zeitschr. N. F. 6, 521) mitgetheilt wurde, wirken PCl_5 und $B_2.O_3$ so aufeinander ein, dass alles Chlor des Chlorphosphors zu Chlorbor wird. Aehnlich wirken B_2O_3 und $POCl_3$, es entsteht.

$$B_2O_3 + 2POCl_3 = PBO_4 + PBOCl_6.$$

Man erwärmt das Gemengo von B_2O_3 und $POCl_3$ 8—10 Stunden lang auf 150°. Am oberen Ende der Röhren sind dann Krystalle von $PBOCl_6$ sublimirt, während in den unteren Theilen eine weisse Masse (PBO_4) vorhanden ist. Oeffnet man die Röhren und destillirt den Inhalt aus einem Paraffinbade, so sublimiren die Krystalle, zerfallen aber dabei zum Theil in BCl_3 und $POCl_3$($PBOCl_6 = BCl_3 + POCl_3$).

Die in den Röhren zurückbleibende Masse PBO_4 bildet zunächst wohl nur ein Gemenge: $2PBO_4 = P_2O_5 + B_2O_3$, oder höchstens eine sehr lockere Verbindung, denn sie löst sich völlig in Wasser und aus der Lösung krystallisirt zunächst Borsäure, während in der Mutterlauge Phosphorsäure, mit wenig Borsäure zurückbleibt. Glüht man die weisse Masse, so wird sie unlöslich in Wasser, löslich aber in kochenden Alkalien, indem Salze der Bor- und Phosphorsäure entstehen. Es hat sich nach dem Glühen offenbar die bereits von A. Vogel beschriebene salzartige Verbindung PBO_4 (diese Zeitschr. N. F. 6, 125) gebildet.

Die krystallisirte Verbindung $PBOCl_6$ entsteht äusserst leicht direct aus BCl_3 und $POCl_3$. Jeder Tropfen $POCl_3$ den man in gutgekühltes BCl_3 giesst bringt ein Zischen hervor. Die Dämpfe des Chlorbors werden von $POCl_3$ vollkommen verschluckt. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde über $POCl_3$, das in einer gewogenen U-Röhre enthalten und auf 25° abgekühlt war, überschüssiges BCl_3 und dann trockne Luft durchgeleitet. Die Gewichtszunahme entsprach der Formel $PBOCl_6$.

Die Verbindung $PBOCl_6$ kann durch anhaltendes Sublimiren völlig in ihre Componenten zerlegt werden, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, entweicht BCl_3. Durch Wasser und feuchte Luft wird sie sofort zersetzt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr schmilzt sie bei 73°.

Diese Verbindung zweier Säurechloride kann man als ein Salz betrachten, in welchem BCl_3 gewissermassen die Base und $POCl_3$ die Säure bildet. Denkt man sich darin das Chlor durch Sauerstoff ersetzt, so kommt man zur Formel des oben beschriebenen Körpers PBO_4.

Genau in gleicher Weise wirken P_2O_5 und BCl_3 ein. Man hat

$$P_2O_5 + 2BCl_3 \rightarrow PBOCl_6 + PBO_4.$$

Man erhitzt zu diesem Zwecke P_2O_5 mit 2 Mol. BCl_3 zwei bis drei Tage lang auf 200°. Demnach tauschen Sauerstoff und Chlor ihre Stellen in doppelter Zersetzung aus, mag man Phosphorchloride und Borsäure-Anhydrid oder Phosphorsäure-Anhydrid und *Chlorbor* auf einander einwirken lassen. *Schwefel* und *Chlorbor* wirken selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 250° nicht aufeinander ein. *Schwefel* und *Chlorkohlenstoff* CCl_4 wirken also bei 130° leicht auf einander ein, nach der Gleichung:

$$CCl_4 + S_3 = CSCl_2 + S_2Cl_2.$$

Ueber Amidocamphersäure.

Von F. Wreden.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 16/28. Sept. 1871.)

Amidocamphersäure-Anhydrid $C_{10}H_{13}(NH_2)O_3$ entsteht durch Erhitzen von Bromcamphersäure-Anhydrird $C_{10}H_{13}BrO_3$ (diese Zeitschr. N. F. 7, 97) mit wässrigem NH_3 auf 150° bis Ersteres vollig gelöst ist. Beim Erkalten krystallisirt das Anhydrid in dem Camphersäure-Anhydrid ähnlichen Nadeln. Man wäscht es mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. Man erhält etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Das Anhydrid schmilzt bei 208°, fängt aber schon bei 150° an zu sublimiren. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Salpetrige Säure verwandelt es in Oxycamphersäure-Anhydrid $C_{10}H_{13}(HO)O_3$. Durch dreistündiges Erhitzen mit Wasser auf 150° wird es nicht verändert. Durch Kochen mit *verdünnter* (10 procentiger) Alkalilösung geht es in Amidocamphersäure über, durch concentrirte Alkalien in das Oxyanhydrid $C_{10}H_{13}(HO)O_3$.

Amidocamphersäure $C_{10}H_{15}(NH_2)O_4 + H_2O$. Man kocht das Anhydrid mit verdünntem Alkali, fällt mit Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die Säure ist in kaltem Alkohol löslicher als ihr Anhydrid. Sie krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, löst sich schwer in Aether und kochendem Wasser. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 160°. Die krystallisirte Säure verliert bei 85° das Krystallwasser und geht zwischen 85—160° in das Anhydrid über. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, concentrirter Salz- oder Schwefelsäure entsteht Oxycamphersäure-Anhydrid.

Das *Calciumsalz* $[C_{10}H_{14}(NH_2)O_4]_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in

durchsichtigen, prismatischen Krystallen. In Wasser leicht löslich. Das neutrale Salz $C_{10}H_{13}(NH_2)CaO_4$ darzustellen gelang nicht.

Das *Kupfersalz* krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in glänzenden blauen Nadeln. Die Lösung scheidet bei 60° das Amidoanhydrid aus, wahrscheinlich neben Kupferoxyd. — Das *Cadmiumsalz* ist leicht löslich und bildet irisirende Häutchen.

Da das Amidocamphersäure-Anhydrid in die Säure übergeht, so sind die früher beschriebenen Brom- und Oxycamphersäure-Anhydride wirklich Derivate des Camphersäure-Anhydrids. Man hat demnach

$C_8H_{14}(C_2O_3)$	schmilzt	217°
$C_8H_{13}Br(C_2O_3)$	„	215°[1]
$C_8H_{13}(HO)(C_2O_3)$	„	201°
$C_8H_{13}(C_2H_5O)(C_2O_3)$	„	63°
$C_8H_{13}(NH_2)(C_2O_3)$	„	208°

Das Oxyanhydrid der zweibasischen Camphersäure ist der erste Repräsentant einer neuen Gruppe von säureartigen Körpern die kein Carboxyl enthalten. Die Säurenatur des Körpers ist festgestellt durch die Darstellung von Salzen, des Aethers, Amids und des Chlorids, das mit Wasser in Salzsäure und Oxycamphersäure-Anhydrid zerfällt. Der Körper könnte daher *Camphansäure* genannt werden. Von hierher gehörigen Körpern wäre nur Kekulé's Bromcitraconsäure-Anhydrid $C_5H_3BrO_3$ (Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 104) zu rechnen, das aus kochenden Wasser krystallisirt und aus der Bromcitraconsäure durch Liegen an der Luft entsteht, während das Citraconsäure-Anhydrid unter diesen Umständen leicht in Säure übergeht.

Ueber die Basicität der Camphersäure und Mesocamphersäure.

Von Demselben.

Die Camphersäure,[2]) welche man gewöhnlich als wahre zweibasische Säure auffasst, ist von Weyl (Berl. Ber. 1868, 95) als eine Oxyketonsäure angesprochen. Ueber die Formeln $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ oder $C_9H_{14}(HO)O(CO_2H)$ würden Reductionsversuche entscheiden können.

---

1) Bromcamphersäure-Anhydrid zersetzt sich nicht wie früher irrthümlich angegeben wurde (diese Zeitschr. N. F. 7, 97) bei 100°, sondern schmilzt bei 215° unter schwacher Gelbfärbung.

2) *Darstellung der Camphersäure.* Die Lösung von 150 Gr. Campher in 2 Litern Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27 d. h. 1 Vol. käuflicher HNO_3 und ½ Vol. H_2O. Der Campher scheidet sich dabei als öliges Nitrat ab) wird in birnförmigen, enghalsigen Kolben von 4 Litern Inhalt in Wasserbade erwärmt. In den Hals des Kolben kittet man mit Gypsbrei eine Glas-

Aber durch Natriumamalgam, Zink und Schwefelsäure u. s. w. wird Camphersäure nicht reducirt. Durch HJ entsteht Mesocamphersäure oder der Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. Fine bei 0⁰ rauchende HJ zersetzt die Camphersäure schon bei 100°, unter Abscheidung von Gasen. Wahrscheinlich wirkt ebenso auch Phosphorsäure (Gille. Forts. v. Gmelin's Chem. 7, I. S. 411) ein und Gille's *Campholen* ist, wie schon Berthelot hervorhob (Bull. soc. chim. 11, 109) nicht C_9H_{16} sondern C_8H_{14}; damit stimmen auch Gille's Angaben besser überein

	C_9H_{16}	C_8H_{14}
Siedepunct	121⁰	119⁰
Spec. Gew.	0,792 (25⁰)	0,814 (0⁰)
C	87,09	87,27
H	12,90	12,73
Dampfdichte	4,29 (gef.)	3,80 (ber.)

Der Unterschied in der Dampfdichte ist durch einen Rückhalt an Sauerstoff zu erklären, da der Kohlenwasserstoff vielleicht nicht über Na rectificirt war und C_8H_{14} sehr begierig Sauerstoff anzieht.

Alles scheint darauf hinzudeuten, dass Camphersäure wirklich eine Dicarbonsäure ist, die besonders leicht ein Mol. H_2O abscheidet.

Mesocamphersäure. Ausser den 4 bekannten isomeren Camphersäuren (rechts- und links-drehende; inactive oder Paracamphersäure; unlösliche, inactive vrgl. Chautard Jahresb. 1863, 395) erhält man eine *fünfte* isomere Modification durch Behandeln der Camphersäure mit HCl oder HJ. Sie steht zur gewöhnlichen Camphersäure in demselben Verhältniss wie die Mesoweinsäure zur Weinsäure.

Man erhitzt je 1 Gr. Camphersäure mit 6 Cc. HJ (spec. Gew. = 1,6) etwa 2 Tage lang auf 150—160⁰. Alle Säure ist dann gelöst und scheidet sich beim Erkalten als eine geschmolzene Masse aus. Beim Oeffnen der Röhren ist fast kein Druck bemerkbar. Man trennt die gebildete neue Säure von der unveränderten gewöhnlichen, durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser, worin sie leichter löslich ist und vor dem Lösen schmilzt. In reinem Zustande krystallisirt sie aus Wasser in verflochtenen Haaren oder warzenförmig. Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{16}O_4$.

Die *Mesocamphersäure* schmilzt bei 113⁰ und erstarrt beim Erkalten glasartig. Sie ist inactiv. Aus Alkohol oder Aether scheidet sie sich ölförmig ab und krystallisirt dann nur mit der Zeit. Sie geht nicht so leicht in Anhydrid über wie gewönliche Camphersäure: sie krystallisirt aus der Lösung in Vitriolöl unverändert aus, während gewöhnliche Camphersäure hierbei in Anhydrid übergeht. Durch

---

röhre ein, deren anderes umgebogenes Ende direct in den Zug gelegt wird. Man erhitzt (etwa 50 Stunden lang) bis die Dämpfe im Rohr nur schwach gefärbt sind. Man erhält so die Hälfte des Gewichts von Campher an reiner, durch Lösen in Alkali und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigter Camphersäure.

anhaltendes Behandeln mit Schwefelsäure giebt die Mesosäure eine Sulfosäure mit den Eigenschaften von Walter's Sulfocamphersäure. Beim Erhitzen giebt die Mesosäure ein Sublimat vom Anhydrid der gewöhnlichen Camphersäure. Die Salze sind wenig gut charakterisirt.

Das *Ammoniaksalz* bildet eine durchsichtige amorphe Masse von saurer Reaction. — Das *Calciumsalz* $C_{10}H_{14}CaO_4$ enthält Krystallwasser und bildet Häutchen.

Durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser oder besser aus wässrigem Weingeist, oder durch anhaltendes (zweiwöchentliches) Kochen der mit HCl angesäuerten wässrigen Lösung nimmt die Mesosäure die Krystallform, Löslichkeit und den Schmelzpunct der gewöhnlichen (rechtsdrehenden) Camphersäure an, nur bleibt sie inactiv. — Durch Behandeln mit viel und concentrirter HJ erhält man die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14}, C_8H_{16}, C_8H_{18}.

Durch zweitägiges Erhitzen von je 5 Gr. gewöhnlicher Camphersäure mit 20 Cc. bei 0° rauchender Salzsäure auf 140° entstehen kaum Gase, es wird ebenfalls Mesocamphersäure gebildet. Erhitzt man das Gemenge von Camphersäure und conc. HCl auf 200° so entsteht der Kohlenwasserstoff C_8H_{14}.

Bei der Einwirkung von HJ und HCl auf gewöhnliche Camphersäure wird zuweilen in geringer Menge ein saures Oel gebildet und dann ist in den Röhren Druck enthalten. Ein Theil des Oeles verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Bei vorsichtigem Operiren bildet sich kein Oel und dann ist kein Druck in den Röhren.

Ueber die Einwirkung des β-Toluolsulfosäure-Chlorides auf Säure-Amide.

Von Anna Wolkow.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 16/29. Sep. 1871.) [1]

1. *Para-Toluolsulfosäure-Chlorid- und Benzamid.* Erhitzt man gleiche Moleküle beider Körper im Oelbade auf 135°, so entweicht Salzsäure und entsteht *Benzonitril.* Nach beendeter Reaction wurde mit Wasser versetzt, wobei das Benzonitril ölig zurckblieb, während *Paratoluolsulfosäure* in Lösung ging. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$C_7H_7SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = C_7H_7SO_3H + C_7H_5N + HCl.$$

2. *Zimmtsäure-Amid.* Ein Gemisch äquivalenter Mengen Zimmtsäure-Amid und β-Toluolsulfosäure-Chlorides entwickelt beim Erhitzen

1) Vrgl. diese Zeitschr. N. F. 6, 577.

auf 115—130° Salzsäure, zugleich entstehen Zimmtsäure-Nitril und β-Toluolsulfosäure:

$$C_7H_7SO_2Cl + NH_2(C_9H_7O) = C_7H_7SO_3H + C_9H_7N + HCl.$$

3. Auf *Acetamid* wirkt β-Toluolsulfo-Chlorid ganz analog ein, nur erhält man neben β-Toluolsulfosäure nicht *Acetonitril* und Salzsäure, sondern die bekannte Verbindung beider.

Ueber neue Amidsäuren.

Von Derselben.

1. Benzoyl-Paranitrotoluolsulfo-Amid. $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)H$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurden äquivalente Mengen von Chlorbenzoyl und β-Nitrotoluolsulfosäure-Amid so lange auf 145 bis 150° erhitzt, als noch Salzsäure entwich. Die braune sehr langsam krystallinisch erstarrende Flüssigkeit wurde mit Aether behandelt und einige Male aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Das *neue Amid* bildet sternförmig vereinigte flache Prismen, schmilzt bei 130°, löst sich leicht in siedendem Weingeist, weniger in kaltem und sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Aus Wasser krystallisirt es in sehr feinen langen Nadeln.

Die Lösungen des Amids reagiren *sauer*. Kohlensaure Alkalien werden unter Brausen vom Amid gelöst, und auf Zusatz von HCl fällt das Amid als eine zähe, langsam erstarrende Masse heraus. Ebenso werden $BaCO_3$ und $CaCO_3$ zerzetzt. In der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes fällen $BaCl_2$ und $AgNO_3$ das Baryum — resp. Silbersalz

Das *Kalisalz* $N(C_7H_6[NO_2[SO_2)(C_7H_5O)K$ durch Lösen des Amids in Pottasche, Verdunsten zur Trockne und Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten bildet warzenförmig vereinigte Nadeln. Löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Das *Baryumsalz* $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)B'a$ ist unlöslich in Weingeist, schwerlöslich in Wasser. Die wässrige Lösung scheidet bei gewöhnlicher Temperatur sternförmig vereinigte Nadeln ab, beim Verdunsten im Wasserbade aber krystallinische Rinden, aus feinen Nadeln bestehend.

Das *Calciumsalz* $N(C_7H_6[NO_2]SO_2)(C_7H_5O)C'a + H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder siedendem Weingeist in Warzen.

Das *Silbersalz* wird durch Fällung als ein zäher Niederschlag erhalten, der hornartig erstarrt. Schwerlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Es wird selbst durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure nur sehr schwer völlig zersetzt.

2. *Benzoyl-Paranaphtalinsulfo-Amid* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)H$. Man

verfährt wie oben und reinigt das Product zunächst durch Behandeln mit Weingeist, um freies Chlorbenzol zu entfernen, löst dann in Pottasche, fällt mit Salzsäure und krystallisirt aus siedendem Weingeist um.

Das *Amid* ist ziemlich schwer in Weingeist löslich und krystallisirt daraus in vierseitigen Prismen. Noch schwerer löst es sich in Aether und krystallisirt daraus in feinen Körnern. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich in Essigsäure. Schmelzpunct 194—5°. Das Amid hat ebenso ausgesprochen saure Eigenschaften wie das vorhin beschriebene.

Das *Kalisalz* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)K$ wie oben dargestellt und gereinigt krystallisirt aus Weingeist in Rinden, die in feinen Prismen bestehen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in feinen Nadeln. Unlöslich in Weingeist. Formel $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)B'a$.

Das *Calciumsalz* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)C'a + \frac{1}{2}H_2O$ ist leichter löslich als das Baryumsalz und krystallisirt in Nadeln. Krystallisirt aus wässrigem Weingeist in sternförmig vereinten Nadeln.

Das *Silbersalz* $N(C_{10}H_7SO_2)(C_7H_5O)Ag$ durch Fällung erhalten ist ein weisser in Wasser fast unlöslicher, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Krystallisirt aus NH_3 in sternförmig vereinten Nadeln. — Das Cu-, Pb-, Zn-Salz sind schwer löslich.

Ueber die Flüssigkeit der Cimbex-Larven.

Von Dr. A. J. van Rossum.

Bekanntlich besitzen die Larven der veränderlichen Blattwespe (Cimbex variabilis) an beiden Seiten des Körpers eine Reihe Oeffnungen, woraus sie beim Berühren einen grünen Saft spritzen. — Eine grosse Menge dieser Larven, welche ich im vergangenen Herbste auf den Blättern einer Grauerle (Alnus incana) fand, war mir eine Veranlassung diese Flüssigkeit näher zu untersuchen. — Sie besitzt weder charakterischen Geruch oder Geschmack und reagirt alkalisch. Bei vorsichtigem Erhitzen entweicht nur wenig Wasser und blähet sich die Substanz zu einer gummiartigen Masse auf. — Auf Platinblech erhitzen schwärzen sich die Tropfen unter Verbreitung eines Geruches nach verbrennendem Horn; schliesslich bleibt eine stark alkalisch reagirende weisse Asche zurück. Mit Natriumhydroxyd erhitzt entweichen Ammoniakdämpfe; der Rückstand schwärzt Silber.

Eine grössere Menge des grünen Saftes wurde auf folgende Weise erhalten. Die Erlenblätter wurden vorsichtig abgepflückt, über einer Porzellanschale gehalten und die darauf befindlichen Larven mit einem

Glasstabe oder Blattstiele leise berührt. Die Wände der Schale bedeckten sich hierbei mit vielen grünen Tröpfchen, welche an einigen Stellen eine schaumartige Substanz bildeten. Sie wurden mit wenig destillirtem Wasser zusammengespritzt; diese verdünnte Lösung zeigte folgendes Verhalten:

1. Sie coagulirt beim Erwärmen. — Bei ungefähr 50° C. fängt sie an sich zu trüben; bei weiterem Erhitzen bilden sich voluminöse Flocken, welche theilweise eine grünliche Färbung annehmen, indem die Flüssigkeit sich zugleich entfärbt. — Die Flocken lösen sich in Natronlauge.

2. Die Flüssigkeit wird von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure gefällt; der Niederschlag löst sich in Natronlauge. Dreibasische Phosphorsäure und Essigsäure erzeugen keinen Niederschlag, wohl aber entstehen diese auf Zusatz von Ferro- oder Ferridcyankalium. — Concentrirte Salpetersäure färbt die Flocken gelb und löst sie; bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht allmälig eine bräunliche Färbung.

3. Die Auflösung wird von Quecksilberchlorid, Kupfersulfat, Bleiacetat gefällt. Beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure färbt sich die Flüssigkeit roth. — Ausserdem erzeugen Alkohol, Gerbsäure, Carbolsäure und Anilin Niederschläge.

Aus obigen Reactionen geht hervor, dass die untersuchte Flüssigkeit die ziemlich concentrirte Lösung einer Proteinsubstanz ist, welche die grösste Aehnlichkeit mit *Albumin* zeigt. — Nachdem der Proteinstoff durch Kochen der schwach angesäuerten Lösung ausgefällt war, lieferte das Filtrat nach Eindampfung bloss eine Spur einer weissen Asche. Ueber die Natur des grünen Farbstoffes (vielleicht Chlorophyll?) konnte nichts näheres ermittelt werden; durch Alkalien wird die Farbe gelblich grün.

Die Untersuchung der Larvenflüssigkeit von zwei anderen Cimbexarten, welche sich auf Birkenblättern vorfanden, lieferte ganz dasselbe Resultat. — Die Farbe dieser Säfte ist indessen heller grün wie die Flüssigkeit von Cimbex variabilis.

Enschede, im November 1871.

Ueber Bimethyl- und Biäthylprotocatechusäure.

Von Rudolf Koelle.

(Ann. Ch. Ph. 159, 240.)

Bimethylprotocatechusäure, $C_9H_{10}O_4$. Zur Darstellung werden 1 Grm. Protocatechusäure, 4 Grm. Jodmethyl, 1 Grm. Kaliumhydrat mit Methylalkohol als Lösungsmittel 3 Stunden lang auf 140° erhitzt,

die entstehende braune Lösung von ausgeschiedenem Jodkalium abfiltrirt, mit Wasser verdünnt, zur Verjagung des Alkohols erwärmt, mit Natronlauge gekocht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert. Die in Flocken ausgechiedene Säure wird in Aether gelöst und nach dem Verdunsten desselben durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Aus 10 Grm. Protocatechusäure wurden im günstigsten Fall 3 Grm reiner Bimethylprotocatechusäure erhalten. — Die Säure bildet glänzende Nadeln, schmilzt bei 170—171°, zerlegt Carbonate, giebt mit Eisenchlorid nicht mehr die charakteristische Farbenreaction der Protocatechusäure. — Das *Natriumsalz*, $C_9H_9O_4Na + 2H_2O$, krystallisirt in weissen warzenförmigen Aggregaten, verliert bei 110° das Krystallwasser und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Das Baryumsalz, $(C_9H_9O_4)_2Ba + 6H_2O$, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, wird bei 150° wasserfrei, löst sich ziemlich schwer in kalten Wasser, nicht in Alkohol und Aether. — Das *Silbersalz*, $C_9H_9O_4Ag$, scheidet sich Anfangs als gelatinöse Masse aus, die sich bald in weisse Flocken verwandelt; selbst im Dunkeln werden letztere schnell rothbraun, dann schwarz. — Das Cadmiumsalz wurde stets als syrupartige, nach dem Trocknen gummiartige Masse erhalten. — Bei Destillattion der Bimethylprotocatechusäure mit Kalk entsteht ein hellgelbes, angenehm vanilleartig riechendes Oel $C_8H_{10}O_2$, welches zwischen 210 und 215° siedet, Silberlösung reducirt, in alkoholischer Lösung Eisenchlorid intensiv grün färbt, mit Ammoniak aber keine krystallinische Verbindung giebt, und daher nicht identisch mit Kreosol und Veratrol ist. Die Ausbeute beträgt nur 5 Proc. vom Gewicht der angewandten Bimethylprotocatechusäure. — Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Bimethylprotocatechusäure entsteht die aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirende *Monobrombimethylprotocatechusäure*, $C_9H_9BrO_4$, neben einer in Wasser unlöslichen zähen Masse, die auch aus Alkohol nicht krystallisirt.

Biäthylprotocatechusäure, $C_{11}H_{14}O_4$, der Methylverbindung analog dargestellt, krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 149° schmelzen und Eisenchlorid nicht färben. — Das *Kaliumsalz*, $2C_{11}H_{13}O_4K + H_2O$, bildet weisse, unter dem Mikroskop betrachtet Eisblumen ähnliche Krystalle; das Krystallwasser ist nur annähernd bestimmt, bei 120° ist das Salz wasserfrei. — Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 3H_2O$, wnrde in büschelförmig vereinigten, sehr schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten. — Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_4Ag$, verhält sich ganz wie das der Bimethylprotocatechusäure. — Beim Destilliren der Säure mit Kalk entsteht ebenfalls ein vanilleartig riechendes, Eisenchlorid grün färbendes Oel, welches beim Stehen an der Luft allmälig krystallinisch erstarrt. — Die Einwirkung von Brom verläuft wie bei der Bimethylprotocatechusäure; der in Wasser lösliche Antheil des entstehenden Products krystallisirt in Nadeln und besteht aus einem Gemenge von Mono- und Dibromdiäthylprotocatechusäure.

Ueber Disulfobenzoesäure und eine neue Dioxybenzoesäure.

Von L. Barth und K. Senhofer.

(Ann. Ch. Pharm. 159, 217.)

Zur Darstellung der *Disulfobenzoesäure* erhitzt man 10 Grm. Benzoesäure mit 20 Grm. Vitriolöl, fügt nach dem Erkalten 15 Grm. Phosphorsäureanhydrid und 15—20 Grm. des bei Destillation des Vitriolöls zuerst übergehenden, beim Erkalten theilweise krystallisirenden Destillates zu, und erhitzt dann in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden lang auf 250°. Die wässerige Lösung der entstehende dickflüssigen, braunen Masse wird mit Baryumcarbonat erhitzt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingeengt und mit Salzsäure versetzt. *Saures disulfobenzoesaures Baryum*, $C_7H_4S_2O_8Ba + 2H_2O$, scheidet sich in mikroskopischen büschelförmig vereinigten Nadeln aus. Das Salz verliert das Krystallwasser bei 160°. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen weitere Mengen desselben. — Beim Kochen seiner Lösung mit Baryumcarbonat erhält man das *neutrale Baryumsalz* $(C_7H_3S_2O_8)_2Ba_3 + 7H_2O$, welches in kleinen gut ausgebildeten Prismen krystallisirt und bei 160° wasserfrei wird. — Durch genaues Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure; die beim Verdunsten der wässrigen Lösung zuerst erhaltene, noch aschenhaltige weisse krystallinische Masse ist durch Auflösen in absolutem Alkohol zu reinigen. Nach Verjagen des Alkohols, Auflösen in Wasser und Verdunsten dieser Lösung im Vacuum bleibt die *Disulfobenzoesäure* als äusserst hygroscopische, weisse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Sie wird manchmal in zolllangen, glatten Nadeln erhalten, wenn man den Inhalt der Röhren, in welchen sie ursprünglich dargestellt wurde, mit wenig Wasser vermischt in offenen Gefässen längere Zeit stehen lässt. Der Wassergehalt der Säure lässt sich nicht bestimmen; bei 130° fängt sie an sich zu bräunen, und entspricht dann der Formel $C_7H_6S_2O_8 + H_2O$; bei 140° wird sie schon ganz braun und hat dann annähernd die Zusammensetzung der wasserfreien Säure $C_7H_6S_2O_8$. — Das *Kaliumsalz*, $C_7H_3S_2O_8K_3 + 1^1/_2H_2O$, bildet farblose, feine weiche Nadeln, die bei 130° wasserfrei sind. — Das *Natriumsalz* bildet grosse, dicke, in Wasser sehr lösliche wohlausgebildete Prismen. — Das *Kupfersalz*, $(C_7H_3S_2O_8)_2Cu_3 + 8^1/_2H_2O$, bildet hellgrüne, in Wasser leicht lösliche mikroskopische Nadeln, die bei 130° wasserfrei sind. — Das *Cadmiumsalz* ist eine sehr lösliche, weisse krystallinische Masse; das von Verf.'n erhaltene Salz war nach seinem Cadmiumgehalt ein Gemisch von neutralem und wenig saurem Salz. — Das *Bleisalz*, aus einer Lösung des neutralen Baryumsalzes durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt, ist ein in Wasser nicht unlöslicher, volumi-

nöser weisser Niederschlag. — Das *Silbersalz* $C_7H_3S_2O_8Ag + 2H_2O$, fällt aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure durch Fluorsilber als krystallinischer Niederschlag, der sich am Licht nicht schnell schwärzt und bei 130° wasserfrei wird.

Beim Schmelzen von disulfobenzoesaurem Kalium mit überschüssigem Kaliumhydrat bis zum Beginn der Wasserstoffentwicklung entsteht eine neue Säure, die sich durch Aether der angesäuerten Schmelze entziehen lässt. Dieselbe hat die Zusammensetzung der Protocatechusäure, unterscheidet sich aber von dieser durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, den Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und dadurch, dass sie von Bleizuckerlösung nicht gefällt wird. Verf. nennen dieselbe *Dioxybenzoesäure*. Dieselbe wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren in zolllangen massiven Prismen oder in langen, dünnen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_7H_6O_4 + 1^1/_2H_2O$; das Krystallwasser entweicht beim Liegen an trockner Luft theilweise, vollständig bei 100—105°. Dioxybenzoesäure schmilzt erst oberhalb 220°, doch ist der Schmelzpunct nicht genau zu bestimmen; dabei sublimirt ein Theil, ein Theil zersetzt sich. Sie schmeckt rein sauer, löst sich ziemlich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tief rother Farbe; Zusatz von Wasser scheidet aus der Lösung grüne, undeutlich krystallinische Flocken ab. — *Dioxybenzoesaures Ammoniak* löst sich sehr leicht in Wasser, krystallisirt in Nadeln. — Das *Natriumsalz*, $C_7H_5O_4Na + H_2O$, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, die bei 105° das Krystallwasser verlieren. — Das *Baryumsalz* $(C_7H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet warzenförmige Aggregate von mikroskopischen, anscheinend quadratischen Pyramiden; bei 110° entweichen nur 3 Mol. Krystallwasser, gleichzeitig bräunt sich aber das Salz. — Das *Kupfersalz*, $(C_7H_5O_4)_2Cu + 6^1/_2H_2O$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes durch Zusatz von Kupfersulfat in blaugrünen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nädelchen aus, die bei 105° wasserfrei werden. — Das *Cadmiumsalz*, $(C_7H_5O_4)_2Cd + 4^1/_2H_2O$, krystallisirt in bis zu 2‴ langen Nadeln, die bei 105° wasserfrei werden. — Das *Silbersalz*, $C_7H_5O_4Ag + H_2O$, ist ein krystallinischer, aus mikroskopischen Täfelchen bestehender, in Wasser nicht unlöslicher Niederschlag, der am Licht dunkel und bei 105° wasserfrei wird. — *Basische Salze* entstehen unter den Umständen, unter welchen sie aus der Protocatechusäure entstehen, nicht. — Der *Aethyläther*, $C_7H_5O_4C_2H_5$, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung der Säure in Alkohol, krystallisirt aus Wasser in langen, glasglänzenden, verwachsenen Prismen, die schon unter 100° schmelzen und nach darauf folgendem Abkühlen lange amorph bleiben. — *Tribromdioxybenzoesäure*, $C_7H_3Br_3O_4$, entsteht beim Zerreiben der Dioxybenzoesäure mit überschüssigem Brom, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen tafelförmigen Krystallen, die bei 183° schmelzen.

Neben derselben entstehen geringe Mengen einer weniger gebromten Säure, die noch nicht rein erhalten wurde.

Den beiden, bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoesäure gleichzeitig entstehenden Monosulfobenzoesäuren schreibt man die Stellung 1,3 und 1,4 zu. Darnach sollte man erwarten, dass der Disulfobenzoesäure die Stellung 1, 3, 4 zukomme; dem ist nicht so, da sonst aus Disulfobenzoesäure Protocatechusäure entstehen müsste. Verf. haben Versuche unternommen, um Aufschluss über die Stellung der Hydroxyle in der Dioxybenzoesäure zu erhalten, welche aber einstweilen noch nicht zu einem Resultat führen. Bei der Destillation der Disulfobenzoësäure verkohlt bei weitem der grösste Theil. Kohlensäure wird nicht gebildet, es entwickelt sich ein scharf kratzender Geruch, es destilliren etwas Wasser und eine geringe Menge einer gelben, krystallinischen Substanz. Letztere enthält ausser etwas unzersetzt sublimirter Dioxybenzoesäure, die sich mit heissem Wasser ausziehen lässt, einen gelben Körper, der aus Alkohol in mikroskopischen, grösstentheils gekreuzten Prismen krystallisirt. Er ist in Wasser nur spurweise, in Alkohol sehr schwer löslich, löst sich dagegen in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe, und wird aus ersterer Lösung durch Wasserzusatz in grünlichgelben Flocken gefällt. Bei 320° wird er nur dunkler, ohne zu schmelzen. Die Analysen erlauben die Aufstellung einer Formel noch nicht. Identisch mit diesem Körper scheint derjenige zu sein, der aus einer Lösung von Dioxybenzoesäure in erwärmter concentr. Schwefelsäure durch Wasserzusatz ausfällt; zwar hat letzterer eine grüne Farbe, doch verschwindet diese beim Reinigen, und das übrige Verhalten ist ganz dasjenige des bei der Destillation der Dioxybenzoesäure entstehenden Körpers. Derselbe Körper entsteht ferner spurweise bei Destillation der Dioxybenzoesäure mit Kalk, wobei der Retorteninhalt gänzlich verkohlt; und endlich, neben geringen Mengen kohliger Substanz, beim Erhitzen von Dioxybenzoesäure mit concentrirter Salzsäure auf 200—300°. Die Säure bleibt dabei theilweise unzersetzt, unter 200° wirkt die Salzsäure nicht ein, über 300° explodiren auch die stärksten Röhren. — Beim Schmelzen von disulfobenzoesaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium entsteht keine Benzoltricarbonsäure, sondern *Isophtalsäure.* — Die Ueberführung der Disulfobenzoesäure in Dioxybenzoesäure ist eine sehr glatte; bei der Bearbeitung von 250 Grm. Benzoesäure, welche nahezu ebensoviel rohe Dioxybenzoesäure lieferten, wurden aus den letzten Mutterlaugen kaum 2 Grm. eines Säuregemisches erhalten, welches neben Dioxybenzoesäure einen durch Bleizucker fällbaren, Eisenchlorid roth färbenden Körper, eine in concentrisch vereinigten Nädelchen krystallisirende, Eisenchlorid anscheinend nicht färbende Substanz, und endlich bei einer Verarbeitung geringe Mengen von Oxybenzoesäure, offenbar aus einer Monosulfosäure entstanden, enthielt. Protocatechusäure und Paraoxybenzoesäure konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Ueber die Erscheinungen, welche bei der wechselseitigen Fällung verdünnter Silberlösungen durch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure und Chlorüre, Bromüre und Jodüre stattfinden.

Von Stas.

(Compt. rend. 73, 998.)

Wenn man bei der Fällung des Chlorsilbers verdünnte Lösungen anwendet, so tritt ein Moment ein, wo die silberhaltige Lösung schon durch eine Zehntel-Silberlösung gefällt wird, obwohl darin eine Zehntel-Salzsäure-Lösung oder die Lösung eines löslichen Chlorürs darin noch eine Trübung von Chlorsilber erzeugt. Der Verf. trennte sobald dieser Moment eingetroffen war die Flüssigkeit, nachdem sie sich geklärt hatte, in zwei gleiche Theile, setzte zu dem einen, je nach dem Volum der Flüssigkeit, 2—5 Tropfen Zehntel-Silberlösung und zu dem anderen dieselbe Anzahl von Tropfen Zehntel-Salzsäure- oder -Chlorürlösung. Die Trübung in der Flüssigkeit, zu welcher Salzsäure gesetzt wurde, war beträchtlich stärker als die in dem mit Silberlösung versetzten Theil. Wird nun in derselben Weise fortgefahren, so nimmt in dem Maasse, als durch den succesiven Zusatz der Zehntel-Salzsäure-Lösung Chlorsilber ausgefällt wird, die Trübung welche ein gegebenes Volumen der Silberlösung in einer Hälfte der Lösung bewirkt zu, während die durch das Volum Zehntel-Salzsäure bewirkte abnimmt und durch sehr vorsichtigen Zusatz der Zehntel-Säurelösung lässt sich ein Moment erreichen, wo in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch äquivalente Mengen der Zehntel-Silber- und der Zehntel-Säurelösung eine Trübung von gleicher Intensität bewirkt wird. Ist dieser Punct erreicht und fügt man sehr allmälig noch Zehntel-Säurelösung hinzu und untersucht jedesmal die klar gewordene Flüssigkeit, so tritt die Trübung in umgekehrter Weise auf, d. h. die Flüssigkeit wird mehr und mehr durch Zusatz von Zehntel-Silberlösung und immer weniger und weniger durch Zehntel-Säurelösung getrübt und endlich hört die Flüssigkeit auf sich durch Zusatz der Säurelösung zu trüben und wird durch die Silberlösung stark getrübt. — Mit Brom- und Jodwasserstoffsäure, Bromüren und Jodüren findet diese Erscheinung *bei gewöhnlicher Temperatur* durchaus nicht statt und es lässt sich die Fällung leicht so ausführen, dass die Flüssigkeit weder mit der einen noch mit der andern Lösung irgend eine Trübung giebt. — Die obige Beobachtung ist schon von Gay-Lussac gemacht, aber er hat bei seinen Vorschriften zum Probiren des Silbers keine Rücksicht darauf genommen und deshalb macht man Irrthümer, wenn man nach seinen Vorschriften arbeitet.

Gay-Lussac nahm mit allen Chemikern seines Zeitalters an,

dass das Chlorsilber ganz unlöslich in Wasser und selbst in Säuren sei und darauf hat er seine Bestimmungsmethode begründet, allein das Chlorsilber ist nicht in allen Fällen unlöslich, das, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur durch doppelte Zersetzung bildet ist nicht durchaus unlöslich in kaltem reinem und in säurehaltigem Wasser. Die Löslichlichkeit des Chlorsilbers ist variirend, sie hängt ab von dem physikalischen Zustand desselben und für denselben Zustand von der Temperatur. Das Chlorsilber existirt in vier Zuständen: 1. in gallertartigem, 2. in käsigem, flockigem, 3. in pulverförmigem, 4. in körnigem, schuppigem, krystallinischem, geschmolzenem. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in dem letzten Zustande ist = 0 *bei gewöhnlicher Temperatur* oder sie erreicht wenigstens nicht die Grenze, bei welcher gelöstes Silber noch erkannt werden kann, eine Grenze, welche der Verf. auf $^1/_{10000000}$ schätzt. Die Löslichkeit in siedendem Wasser ist verhältnissmässig sehr gross, sie nimmt mit der Temperatur ab und von 15° an kann man sie als = Null ansehen. Am leichtesten löst sich in reinem Wasser das käsige Chlorsilber wie man es durch Fällung verdünnter Lösungen in der Kälte erhält, aber die Löslichkeit nimmt ab, wenn die Flocken sich von selbst verdichten oder wenn man sie durch langes Schütteln mit reinem oder mit Salpetersäure-haltigem Wasser pulverig macht. Eine Lösung von flockigem oder pulverigem Chlorsilber in reinem oder Salpetersäure-haltigem Wasser wird sowohl durch Silbersalzlösungen wie durch Lösungen von Salzsäure und Alkalichloriden gefällt. Die Quantitäten Silber (als Silbersalz) und Chlor, welche erforderlich sind um das gelöste Chlorsilber zu fällen, stehen genau in dem Verhältniss der Moleculargewichte des angewandten Silbersalzes und Chlorürs. — Die Quantität von Silber und umgekehrt die Quantitäten von Chlor, die erforderlich sind, um die Fällung einer Einheit Silber oder Chlor im Zustande von gelöstem flockigem oder pulverigem Chlorsilber zu fällen, stehen unter sich in dem Verhältniss von 3 : 1. Die Salze welche sich bei der Zersetzung zugleich mit dem Chlorsilber bilden, sind ohne allen Einfluss auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem oder angesäuertem Wasser. Die Gegenwart von Salpetersäure vermehrt nicht die Löslichkeit des käsigen oder flockigen Chlorsilbers, während im Gegentheil die des pulverigen proportional mit der Quantität der Salpetersäure in dem Wasser zunimmt.

Die Fällung des flockigen oder pulverigen Chlorsilbers aus seiner Lösung in reinem oder saurem Wasser rührt ausschliesslich her von der Unlöslichkeit desselben in Flüssigkeiten, welche eine Quantität von Silber oder von Chlor gelöst enthalten, die dreimal so gross als die in dem gelösten Chlorsilber enthaltene ist.

Gesättigte Lösungen von körnigem Chlorsilber werden gleichfalls durch Lösungen von Chlorüren und von Silbersalzen gefällt und die Fällung einer Einheit von Silber oder von Chlor als Chlorsilber, erfordert gleichfalls drei Einheiten von Chlor oder von Silber, aber die Ausscheidung des gelösten körnigen Chlorsilbers ist niemals voll-

ständig, wie gross auch die Menge von Chlor im Zustand von Chlorür und von Silber, im Zustand von Silbersalz sei, welche man zu der Lösung setzt. So kann für einen gegebenen Sättigungszustand nur ungefähr $^6/_{10}$ der gelösten Menge gefällt werden und alle Lösungen über $^4/_{10}$ der Sättigung werden durch Zehntel-Lösungen von Silber oder Alkalichloriden nicht getrübt.

Ueber die Umwandlung der Zucker in einatomige und sechsatomige Alkohole.

Von G. Bouchardat.

(Compt. rend. 73, 1008.)

Der Verf. hat vor kurzem (diese Zeitschr. N. F. 7, 349) gefunden, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine umgewandelte Milchzuckerlösung Dulcit entsteht. Ein genaueres Studium der Reaction zeigte, dass sie eine sehr complicirte ist und dass dabei ausser den sechsatomigen Alkoholen auch eine Anzahl von einatomigen entstehen, darunter Aethylalkohol, Isopropylalkohol und ein Hexylalkohol der mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn aus Mannit erhaltenen identisch ist. Neuerdings hat der Verf. seine Versuche auch auf den Traubenzucker und Milchzucker ausgedehnt.

1. Traubenzucker. Eine Lösung, die 500 Grm. Traubenzucker in 5—6 Liter Wasser enthielt, wurde mit ungefähr 3 procentigem Natriumamalgam in Berührung gebracht und vor dem Zusatz einer neuen Menge von Amalgam jedesmal das regenerirte Quecksilber entfernt. Die Reaction trat sofort ein und die Temperatur steigt beträchtlich; in einem Falle, wo das Gemisch nicht abgekühlt wurde, stieg das Thermometer auf 60°. Die Einwirkung ist beendigt, wenn die anfänglich braungefärbte Flüssigkeit anfängt sich zu entfärben und Amberfarbe annimmt. Die Flüssigkeit wurde dann mit reiner verdünnter Schwefelsäure so genau wie möglich neutralisirt und $^1/_5$ oder $^1/_6$ davon abdestillirt. Durch wiederholte partielle Destillation und schliesslichen Zusatz von kohlensaurem Kalium wurde aus diesem Destillate ein Oel abgeschieden, welches sich nach dem Entwässern durch Destillation über wasserfreien Baryt in 3 Theile von den Siedepuncten 76—81°, 83—88° und 138—145° zerlegen liess. Das niedrigst siedende Product gab mit conc. Schwefelsäure erwärmt ein Gas, welches aus $^1/_5$ Aethylen und $^4/_5$ Propylen bestand und entwickelte mit Chromsäurelösung den Geruch des Aldehyds. Der Verf. hält es danach für ein Gemenge von Aethyl- und Isopropylalkohol. Um letzteren noch schärfer nachzuweisen, wurde das Product mit dem zweiten zwischen 83 und 88° übergegangenen Theil vereinigt und das Ganze mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Aus den Jodüren

liess sich durch Destillation ein bei 70—75° und ein bei 88—91° siedender Theil abscheiden deren Jodgehalt mit den Formeln C_2H_5J und C_3H_7J übereinstimmte. Das bei 138—145° aufgefangene Product ist ein Hydrat des Hexylalkohols. Es lieferte mit Jodwasserstoffsäure ein bei 165—170° siedendes Jodür, identisch mit dem β-Hexyljodür von Erlenmeyer und Wanklyn. — Aus dem Destillationsrückstande wurde eine grosse Menge Mannit erhalten.

2. *Milchzucker*. Aus dem Milchzucker wurden bei gleicher Behandlung durchaus dieselben flüchtigen Producte und auch in derselben Quantität erhalten. In dem Destillationrückstand war aber kein Mannit sondern Dulcit enthalten Der Verf. hat diesen mit dem natürlich vorkommenden verglichen und bei der Messung der Krystalle genau dieselben Winkel gefunden.

3. *Umgewandelter Milchzucker*. Der Verf. hat früher aus dem mit Natriumamalgam behandelten Product nur den Dulcit isolirt. Es gelang ihm jetzt aus der Mutterlauge davon durch Fällung mit basisch essigsaurem Blei und Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff auch noch den leichter löslichen Mannit abzuscheiden. Hieraus folgt dass der Milchzucker eine ähnliche Verbindung wie der Rohrzucker ist und sich in zwei Zuckerarten spaltet, von denen die eine mit Wasserstoff in Mannit und die andere in Dulcit übergeht.[1])

Ueber Tetrabromkohlenstoff.

Von Thomas Bolas und Charles E. Groves.

(Chem. Soc. J. [2] 9, 773.)

Die Verf. haben zunächst gefunden, das wenn Schwefelkohlenstoff mehrere hundert Stunden mit Brom auf 180—200° erhitzt wird, sich eine kleine Menge vom Bromkohlenstoff bildet und dass bei der Bereitung dieses Körpers (s. diese Zeitschr. N. F. 6, 441) das Antimontribromid durch die Bromide von Wismuth, Arsen, Gold, Platin, Cadmium, Zink und Nickel ersetzt werden kann, aber trotzdem ist Bromjod bei Gegenwart von überschüssigem Brom das geeignetste Mittel um den Schwefelkohlenstoff in den Bromkohlenstoff zu verwandeln, die Bromide von Eisen, Zinn, Phosphor und Schwefel gaben nur Spuren davon. — Stenhouse hat beobacht, dass das Brompikrin sich unter heftiger Explosion zersetzt, wenn es etwas 100°

---

1) Durch diese Versuche sind die Ansichten, welche ich vor einiger Zeit in der Abhandlung „über die Constitution der Kohlenhydrate" über die Natur des Milchzuckers aussprach, vollständig bestätigt. F.

erhitzt wird. Nach den Verf. findet diese Explosion nur statt, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet in Folge einer Ueberhitzung der Gefässwände. Als einige Unzen Brompikrin unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt wurden, ging der grösste Theil ruhig über und erst als das Volumen in dem Destillationsgefäss sehr gering geworden war trat heftige Explosion ein. Um die Zersetzung des Brompikrins beim Erhitzen näher zu studiren, haben die Verf. eine grössere Menge desselben (2—300 Grm.) vorsichtig erhitzt. Es nahm in Folge des Freiwerdens von Brom allmälig eine dunkelbraune Farbe an und nach einiger Zeit begann eine lebhafte Reaction, die auch fortdauerte, als die Flamme entfernt wurde. Dabei destillirte eine ansehnliche Menge einer rothbraunen Flüssigkeit über. Nachdem diese Reaction vorübergegangen war, wurde noch 30—40 Stunden gelinde erwärmt bis eine Probe mit Wasser fest wurde. Der Rückstand bestand im Wesentlichen aus Tetrabromkohlenstoff, welcher durch Behandeln mit Natronlauge leicht von Brom und mit wässerigem Cyankalium leicht von einer Spur unzersetzten Brompikrins befreit werden konnte. Letzteres wirkt auf den Bromkohlenstoff nicht ein, zerstört aber das Brompikrin vollständig. — Die bei der Destillation übergegangene dunkelrothe Flüssigkeit siedete bei 56° und war entweder eine Auflösung von Stickstoffoxyden in Brom, oder, was die Verf. wegen des constanten Siedepuncts für wahrscheinlicher halten, eine Verbindung von Stickoxyd mit Brom. — Der Bromkohlenstoff entsteht ferner, wenn Jodoform mit überschüssigem Brom 70 Stunden auf 180° und wenn Chloroform mit 1 Th. Jod und 3 Th. Brom drei Stunden auf 150° erhitzt wird. Auf die letztere Weise haben die Verf. ihn jedoch nicht rein, sondern wie es scheint ein Gemenge davon mit einem Körper CBr_3Cl erhalten. — Der Siedepunct des Bromkohlenstoffs wurde unter 50 Mm. Druck bei 101°,75; unter 100 Mm. bei 120,5—120°, unter 228 Mm. bei 143—143°,5, unter 280 Mm. bei 150—150°,5, unter 380 Mm. bei 160,25—161°, unter 430 Mm. bei 165°,5, unter 482 Mm. bei 169°,5, unter 558 Mm. bei 170° und unter 760 Mm. bei 189°,5 gefunden. Von einem Druck von ungefähr 350 Mm. an findet bei der Destillation geringe Zersetzung statt. Für das spec. Gewicht wurden bei verschiedenen Versuchen nicht ganz übereinstimmende Zahlen gefunden. Die höchste, welche die Verf. für die genaueste halten war 3,40 bei 15°. Beim Erhitzen auf 200° in zugeschmolzenen Röhren und auch im directen Sonnenlicht erleidet er geringe Zersetzung unter Freiwerden von etwas Brom. — Bei der Bereitung des Bromkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff mit Jod und Brom scheint sich derselbe nicht direct zu bilden, sondern es scheint ein intermediäres Product zu entstehen, wie die Verf. glauben CBr_2S, welches erst bei der Einwirkung von überschüssigem Natronhydrat in Bromkohlenstoff umgewandelt wird. Es gelang nicht dieses intermediäre Product, ein zwischen 150 und 160° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, rein zu erhalten.

Beim Erhitzen des Bromkohlenstoffs mit oxalsaurem Silber auf 100° fand eine äusserst heftige Reaction statt. Auf Anilin wirkt er

leichter ein als der Chlorkohlenstoff und zwar in derselben Weise unter Bildung von Triphenyl-Guanidin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° bildeten sich als Hauptproducte Bromoform (Siedep. 144—146°) und Bromammonium, daneben eine kleine Menge von Guanidin. Ein directer Versuch zeigte, dass das Ammoniak zu der Bildung des Bromoforms überflüssig ist und Alkohol allein beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 100° den Bromkohlenstoff unter Bildung von Bromoform, Bromwasserstoff und Aldehyd

$$CBr_4 + C_2H_6O = CHBr_3 + HBr + C_2H_4O$$

zersetzt.

Ueber Siliciumhexabromür und -hexachlorür.

Von C. Friedel.

(Compt. rend. 73, 1011.)

Wenn man eine abgewogene Menge Brom tropfenweise zu einer Lösung der entsprechenden Menge von Silliciumhexajodür in Schwefelkohlenstoff setzt, so scheidet sich Jod aus und wenn hinreichend Brom zugesetzt wird, die ganze Menge des im Hexajodür enthaltenen. Man decantirt die Lösung von den Jodkrystallen, schüttelt sie mit Quecksilber und filtrirt, wobei soviel wie möglich der Zutritt von Feuchtigkeit vermieden werden muss. Bei der Destillation hinterlässt die Lösung ein festes, in Blättern krystallisirtes Product. Dieses Hexabromür kann destillirt werden und siedet bei ungefähr 240°. Es unterscheidet sich dadurch von dem Hexajodür, welches sich bei der Destillation in Tetrajodür SiJ_4 und ein Subjodür SiJ_2 spaltet. Bei Behandeln mit Kalilauge entwickelt das Hexabromür wie das Hexajodür Wasserstoff und zwar nahezu 2H für ein Mol. Si_2Br_6.

Das Siliciumhexachlorür wurde durch gelindes Erwärmen des Hexajodürs mit Quecksilberchlorid erhalten. Die Einwirkung ist heftig es bildet sich Quecksilberjodid und ein Product, welches zwischen 144 und 148° überdestillirt. Dieses kann durch nochmalige Destillation über Quecksilberchlorid gereinigt werden. Die Analyse ergab die Formel Si_2Cl_6. Mit Kalilauge entwickelt es eine dieser Formel entsprechende Menge Wasserstoff. Es ist farblos, raucht an der Luft und krystallisirt bei ungefähr — 1°. Wasser zersetzt es rasch unter Bildung eines Productes, welches grossentheils in der gebildeten Salzsäure gelöst bleibt und welches Ammoniak als flockige Masse unter Entwicklung von Wasserstoff fällt.

Dieses Hexachlorür wird sich unzweifelhaft besser als das Hexajodür zur Darstellung eines Silicium-Aethers $Si_2(OC_2H_5)_6$ eignen. Bei

der Bereitung dies Körpers mit Hülfe des Hexajodürs muss man anstatt des Alkohols Aether anwenden. Der Verf. hat in Gemeinschaft mit Ladenburg schon früher angegeben, das auch der gewöhnliche Kieselsäure-Aether durch Erwärmen des Tetrajodürs mit wasserfreiem Aether bereitet werden kann, wobei sich gleichzeitig Jodäthyl bildet

$$4(C_2H_5)_2O + SiJ_4 = Si(OC_2H_5)_4 + 4C_2H_5J.$$

Ueber eine neue Base aus dem Strychnin.

Von P. Römer.

Messel hat in seiner Arbeit über Strychninoxäthyl-Verbindungen (Annalen CLVII, Heft 1) gezeigt, dass sich das Strychnin gegen Aethylenchlorhydrin verhält wie das Trimethylamin, es vereinigt sich damit zu einer Ammoniumbase. Auf Veranlassung des leider zu früh gestorbenen Herrn Prof. Strecker, habe ich das Verhalten des Strychnins gegen Monochloressigsäure untersucht, und gefunden, dass zwischen diesen Körpern eine analoge Reaction stattfindet, indem sich durch Hinzuaddiren direct die Chlorverbindung einer neuen Base bildet. 3 Th. feingepulvertes Strychnin wurden mit 1 Theil Monochloressigsäure 5 Stünden lang auf 180° erhitzt, wobei die dicke zähe Masse siche etwas braun färbte. Das erkaltete Product wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt, wobei unverändertes Strychnin ausfiel. Durch Eindampfen der filtrirten Lösung erhält man weisse büschelförmige Krystalle, die durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Die bei 100° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff folgende Resultate:

0,273 Gr. Substanz lieferten 0,161 Gr. H_2O und 0,701 Gr. CO_2 oder 6,5 Proc. H und 70,0 Proc. C.

Die Formel $C_{23}H_{24}N_2O_4$ verlangt ber. = C_{23} 70,4 Proc. gef. = 70,0 Proc., ber. H_{24} 6,1 Proc. gef. 6,5 Proc.

Bestätigt wurde diese Formel durch die Analyse der in Wasser unlöslichen Platindoppelverbindung.

0,796 Gr. Platinverb. lieferten beim Glühen 0,132 Gr. Pt, entsprechend 16,6 Proc.

Die Formel

$$(C_{23}H_{24}N_2O_4.HCl)_2PtCl4 \text{ verlangt } 16,6 \text{ Proc.}$$

Die Formel nach welcher die Base entsteht ist folgende:

$$C_{21}H_{22}O_2O_2 : C_2H_3ClO_2 = C_{23}H_{25}N_2O_4Cl$$
$$C_{23}H_{25}N_2O_4Cl : NH_3 = NH_4Cl, C_{23}H_{24}N_2O_4.$$

Untersucht von den Salzen dieser Base habe ich bis jetzt weiter

keine, obgleich dieselbe in ihren Verbindungen mit Säuren und Metallsalzen, recht gut krystallisirende Körper liefert. Das salpetersaure und das oxalsaure Salz sind ziemlich schwer löslich in Wasser, die Chlorverbindung dagegen leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Setzt man chromsaures Kali zu einer Lösung der Base, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag. Die Verbindung der Base mit salpetersaurem Silber bildet lange farblose Nadeln, Bromwasser scheidet aus ihrer Lösung gelbe Flocken ab, auch Gerbsäure fällt sie, Silberoxyd wird aufgelöst. Aus dem ganzen Verhalten des neuen Körper geht hervor, dass er viel Aehnlichkeit mit dem Glycocoll hat. Vom Brucin unterscheidet er sich durch Mindergehalt von 2H. Vielleicht lassen sich durch nascirenden Wasserstoff diese hinzufügen, wodurch man Brucin oder ein dem Brucin isomerischen Körper erhält? Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor. In physiologischer Hinsicht verhält sich der Körper wie das Strychnin. Auch zeigt er noch die Strychninreaction mit chromsaurem Kali und concentrirter Schwefelsäure.

So lange die Constitution des Strychnins nicht bekannt ist, lässt sich die der Base auch nicht feststellen.

Wird Strychnin $(C_{21}H_{22}NO_2) \equiv N$ geschrieben, so ist die Chlorverbindung der neuen Base

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad Cl \\ \quad\quad\quad\quad | \\ (C_{21}H_{22}NO_2) \equiv N \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2-COOH \end{array}$$

und die neue Base:

$$\begin{array}{l} (C_{21}H_{22}NO_2) \equiv N - O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2CO \end{array}$$

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker in Würzburg im Sommersemester 1871.

Tübingen, im November.

Untersuchungen über die Constitution der Benzolderivate.

Von V. v. Richter.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 459 u. 553.)

Ueber das Dibrombenzol. V. Meyer hat aus dem durch directes Bromiren von Benzol gewonnenen Dibrombenzol, welches bei 89° schmilzt, Terephtalsäure erhalten. Er schliesst daraus, dass

dieses Dibrombenzol zur Parareihe gehöre. Andererseits wird das Dibrombenzol durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Bromphenol erhalten (Aug. Mayer), aus welchem Körner (Ann. Chem. Pharm. 137, 221) gewöhnliche Oxybenzoësäure dargestellt hat. Darnach gehörte das Dibrombenzol zur Orthoreihe. Obgleich die von V. Meyer für diese Verhältnisse gegebene Erklärung sich auf einem analogen Fall stützt, schien dieselbe doch für den gegebenen Fall etwas unwahrscheinlich zu sein, zumal da das entsprechende Chlorphenol, mehreren Uebergängen zu Folge, zur Reihe des Chinons gehört. Verf. hat gefunden, dass das Dibrombenzol einerseits zum Chinon, andererseits zur Reihe der Orthooxybenzoësäure gehört.

Bromnitrobenzol, durch Nitriren von Brombenzol erhalten und bei 125° schmelzend, wurde vermittelst Zinn und Salzsäure in Bromamidobenzol verwandelt, welches, mit Wasser überdestillirt, bei 61 bis 62° schmolz und in Octaedern krystallisirte. Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen, geraden Nadeln, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Dasselbe wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung mit Bromwasser gefällt. Das erhaltene Diazoperbromid wurde mit kochendem Alkohol (98 Proc.) zersetzt, Beim Erkaltzen erstarrte die Lösung zu einem Brei aus grossen glänzenden, zerbrechlichen Blättchen. Dieselben schmolzen bei 89° C. und zeigten das Ansehen des Dibrombenzols aus Benzol, welches zum Vergleiche dargestellt wurde. Es gehört demnach das bei 89° schmelzende Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, da das Bromnitrobenzol, aus welchem es erhalten wurde, ebenfalls aus Nitranilin entsteht (Griess, Jahrb. 1863); letzteres giebt aber nach Hofmann durch Reduction und Oxydation Chinon. Das Bromnitrobenzol wurde ferner mit Kalilauge in zugeschmolzener Röhre erhitzt und dabei Orthonitrophenol erhalten, welches aus Wasser in langen charakteristischen Nadeln krystallisirte, die bei 108° C. (anstatt 110°) schmolzen. Das Orthonitrophenol giebt aber nach Körner Amidophenol und Chinon.

Nach zwei Uebergängen gehört demnach das Dibrombenzol zur Reihe des Chinons, Verf. nimmt daher bei seinem Uebergange in Terephtalsäure eine Umsetzung an.

Ueber eine neue Synthese von Säuren. Es besteht diese Reaction, wie Verf. schon in einer vorläufigen Notiz mitgetheilt, in der Einwirkung von Cyankalium auf gewisse Nitrokörper, nach der Gleichung: $C_6H_4BrNO_2 + CNK = C_6H_4.Br.CN + KNO_2$. Verf. erhitzt die Nitrokörper mit ungefähr 2 Aeq. Cyankalium (reinem) und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° C. und höher, während 3—5 Stunden. Wenn die Reaction stattgefunden hat, findet sich in der Röhre kohlensaures Ammoniak sublimirt, und der dunkle Inhalt ist zu einem dicken Brei erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Ammoniak. Im Inhalte lässt sich (bei stattgefundener Reaction) viel salpetrige Säure nachweisen. Derselbe wird alsdann mit Alkohol und Kalihydrat gekocht, so lange noch Ammoniak ent-

weicht, mit Wasser versetzt, filtrirt, durch Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Dieser Reinigungsprocess wird mehrere Male wiederholt, bis die gefällte Säure weiss ist; das kohlensaure Ammoniak lässt hierbei stets braune Verbindungen ungelöst. Die Ausbeute an Säure ist sehr reichlich — bis zu 40 Proc. der theoretischen Menge. *Die isomeren Bromnitrobenzole.* Durch Nitriren von Brombenzol (bei 153—155° siedend) entstehen, wie Hübner und Alsberg gezeigt (Ann. Chem. Pharm. 156, 311), zwei Nitrobrombenzole: das eine, bei 125° schmelzend, wird leicht rein erhalten, das andere, aus der Mutterlauge durch Krystallisation abgeschieden, bildet längere dicke Nadeln und schmolz bei 36° und 39° C.; es gelang nicht dasselbe ganz frei von dem ersteren zu erhalten. Bei der Destillation mit Wasser geht das erstere leichter über. Das dritte Bromnitrobenzol wurde nach Griess aus dem Dinitrobenzol dargestellt. Das salpetersaure Salz des sogenannten Paranitranilins in die Diazoverbindung übergeführt, mit Bromwasser gefällt, das Perbromid mit Alkohol zersetzt und die Masse mit Wasser destillirt, giebt bei 56° C. schmelzendes Bromnitrobenzol.

Uebergang von den Bromnitrobenzolen zu den Brombenzoësäuren. 1. Das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 180° erhitzt leicht und reichlich *Orthobrombenzoësäure.* Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde in concentrirter Lösung durch Chlorbaryum gefällt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 152°. Durch Schmelzen der Säure mit Kalihydrat wurde Orthooxybenzoësäure erhalten, die aus Wasser in warzigen, bei 190° schmelzenden Krusten krystallisirte. 2. Das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol aus Dinitrobenzol giebt ebenfalls mit Cyankalium leicht eine Bromsäure. Das Ammoniaksalz der rohen Säure wurde mit Chlorbaryum versetzt. Nach dem Einengen und Erkalten schied sich eine geringe Menge eines Baryumsalzes aus. Aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Salzsäure eine Säure gefällt, die bei 137° schmolz; mit Wasser gekocht schmolz der gelöste Theil bei 137°, der ungelöste bei 137,5° C. Verflüchtigt schmolz die Säure bei 137,5°. Sublimirt schmolz die Säure bei 137,5° C. Beim Schmelzen der Säure mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten, die in den charakteristischen Nadeln krystallisirte. Es ist demnach diese Säure *Metabrombenzoësäure.* Eine nähere Beschreibung dieser Säure, die Verf. auch aus Anthranilsäure erhalten, folgt weiter unten; sie zeichnet sich durch die Löslichkeit ihres Baryumsalzes aus. Aus der kleinen Menge Baryumsalzes, das sich ausgeschieden (siehe oben), wurde eine bromhaltige Säure erhalten, die sublimirt bei 243° schmolz, — also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure war. Während von letzterer sich nur wenig bildet, entsteht die Metabrombenzoësäure in reichlicher Menge, gegen 40 Proc. vom Bromnitrobenzol. Verf. nimmt an, dass bei der hohen Temperatur der Reaction (200° C.) eine geringe Umsetzung stattfindet. Ein gleiches Auftreten von Parasäure neben Metabrombenzoësäure hat Verf. auch bei der Bildung der letzteren aus Anthra-

nilsäure beobachtet. 3. Das dritte Bromnitrobenzol (aus Brombenzol), welches bei 37° C. schmolz, gab mit Cyankalium auf 200° erhitzt nur eine Spur von Orthobrombenzoësäure. Verf. schloss daraus auf eine Verunreinigung derselben mit bei 225° schmelzendem Orthobromnitrobenzol. Es gelang in der That letzteres in dem angewandten Bromnitrobenzol (bei 37° schmelzend) durch Krystallisation aus Alkohol nachzuweisen. Das umkrystallisirte Bromnitrobenzol schmolz bei 38—39° C., gab aber mit Cyankalium abermals eine Spur Orthobrombenzoësäure, die bei 153° schmolz. Beim Erhitzen desselben auf 280° C., wobei schon Verkohlung stattfand, wurde dasselbe Resultat erhalten. Ich schliesse daraus, dass das bei 37—39° schmelzende Bromnitrobenzol, aus welchem nach den beiden vorhergehenden Uebergängen Parabrombenzoësäure zu erwarten war, mit Cyankalium nicht sich umzusezen vermag.

Die isomeren Chlornitrobenzole. Durch Nitriren von Chlorbenzol entstehen zwei Chlornitrobenzole: das eine krystallisirte aus Alkohol in langen Prismen, die bei 84° schmolzen — das andere ist flüssig. Das erstere wird ebenfalls aus Nitranilin (Griess) und durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Orthonitrophenol erhalten. Verf. trennte beide durch Destillation mit Wasser, wobei von dem flüssigen nur sehr wenig erhalten wurde. Das dritte Chlornitrobenzol wurde nach Griess aus Paranitranilin (aus Dinitrobenzol) erhalten. Die salpetersaure Diazoverbindung wurde mit Platinchlorid und Alkohol gefällt, das Platindoppelsalz mit Chlornatrium und Soda destillirt. Die Ausbeute mit Chlornatrium ist reichlicher, aber weniger rein. Das erhaltene Chlornitrobenzol wurde mit Wasser überdestillirt und schmolz bei 46° C. Die geschmolzene Masse krystallisirt in dicken Prismen. *Uebergang von den Chlornitrobenzolen zu den Chlorbenzoësäuren.* 1. Das bei 84° schmelzende Chlornitrobenzol giebt mit Cyankalium auf 200° erhitzt *Orthochlorbenzoësäure.* Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird durch Chlorcalcium gefällt. Das schwerlösliche Chlorcalciumsalz krystallisirte in vereinigten dicken Nadeln. Die aus dem Calciumsalz gewonnene Säure schmolz bei 152° — die Säure aus der abfiltrirten Lösung ebenfalls bei 152°. Sie sublimirte in geraden Nadel, die bei 153° schmolzen. Beim Schmelzen der Säure mit Kalhydrat wurde Orthooxybenzoësäure erhalten. 2. Das bei 46° schmelzende Chlornitrobenzol zersetzt sich mit Cyankalium nicht bei 200°, wohl aber bei 250—270°. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Säure wird nicht durch Chlorcalcium gefällt. Die ausgeschiedene Säure schmolz sublimirt bei 132° und 134°. Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure schmolz bei 137°. Sie sublimirt in glänzenden Flocken, während die Orthochlorbenzoësäure einzelne gerade Nadeln giebt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde eine Säure erhalten, die sich mit Eisenchlorid tief violett färbte — also Salicylsäure. Durch den Schmelzpunct und die grosse Löslichkeit des Calciumsalzes wird die erhaltene Säure als *Chlorsalylsäure* erkannt.

Verf. hat vergeblich aus dem Nitrobenzoësäureäther vermittelst Cyankalium die entsprechende Phtalsäure zu erhalten gesucht.

Ueber die Metabrombenzoësäure. Dieselbe Brombenzoësäure die aus dem bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzol vermittelst Cyankalium entsteht, bildet sich auch aus Anthranilsäure. Das salpetersaure Salz der Anthranilsäure wurde mit Wasser übergossen, mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt, und mit Bromwasser gefällt. Das Diazoperbromid scheidet sich in rothen, harten Krystallen aus, die ziemlich löslich sind, so dass aus der abfiltrirten Lösung beim Stehen in der Kälte sich noch ziemliche Mengen des Perbromides ausscheiden. Das Perbromid wurde mit Alkohol (88 und 96 Proc.) übergossen und bei gelinder Wärme zersetzt, verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht zur Zersetzung des gebildeten Aethers der Brombenzoësäure, darauf mit Säure gefällt und in kohlensaurem Ammoniak gelöst. Es bleibt hierbei ziemlich viel eines braunen krystallinischen (Bromanilartigen) Körpers ungelöst. Die Lösung wird zur Entfärbung mehrere Male mit Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz wird durch Chlorbaryum, selbst nach starkem Einengen, nicht gefällt (Ortho- und Parabrombenzoësäure werden gefällt). Die Säure schmolz bei 137°, sublimirte in flachen Nadeln, die bei 138° schmolzen. Mit Kalihydrat geschmolzen wurde eine Säure erhalten, die sich mit Eisenchlorid stark violett färbte. Beim Zersetzen des Diazoperbromides mit Wasser wurde Salicylsäure erhalten. Die Metabrombenzoësäure ist ausgezeichnet durch die grosse Löslichkeit ihres Baryumsalzes. Durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich das Salz beim Verdunsten der Lösung in Warzen $(C_7H_4BrO_2)_2Ba$ ab, die sich sehr leicht in Wasser lösen. Das Baryumsalz der Metabrombenzoësäure, welche aus Chlornitrobenzol gewonnen war, verhielt sich eben so. Das Calciumsalz der Metabrombenzoësäure (aus beiden Quellen) ist weniger löslich; es scheidet sich aus der Lösung in krystallinischen Krusten ab und enthält 2 Mol. Wasser $(C_7H_4BrO_2)_2Ca + 2H_2O$. Bei einem früheren Versuche, Metabrombenzoësäure aus Anthranilsäure darzustellen, als Verf. noch nicht die Leichtlöslichkeit des Baryumsalzes derselben kannte, zersetzte er das Perbromid der Diazobenzosäure aus Anthranilsäure mit Alkohol (96 Procent) beim *Kochen.* Aus der Lösung des Natriumsalzes der erhaltenen Bromsäure krystallisirte ein schwerer lösliches Natriumsalz aus, welches von der Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Nach einer Wasser- und Natriumbestimmung hatte dieses Salz die Formel $C_6H_4Br.CO_2Na + H_2O$. Die daraus abgeschiedene Bromsäure sublimirte in Nadeln, die bei über 220° schmolzen; es war also wahrscheinlich Parabrombenzoësäure. Die vom Natriumsalz abfiltrirte Lösung gab eine bromhaltige Säure, die bei 139° schmolz. Verf. hält dafür, dass es die Metabrombenzoësäure war, und dass bei der Entstehung derselben durch *Kochen* des Diazoperbromides mit Alkohol ein Theil derselben zu Parabrom-

benzoësäure umgesetzt wurde. Bei der Zersetzung des Diazoperbromids in *gelinder Wärme* wurde die Bildung von Parabrombenzoësäure neben der Metasäure nicht wahrgenommen. *Jodnitrobenzol.* Salpetersaures Paranitroanilin wurde mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung der Diazoverbindung mit HJ-Säure zersetzt. Das ausgeschiedene dunkele Oel wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Alle getrennt aufgefangenen Portionen, mit Ausnahme der ersten, erstarrten leicht und schmolzen bei 35—36°. Da das entsprechende Chlornitrobenzol bei 46°, das Bromnitrobenzol bei 56° schmilzt, so erscheint dieser Schmelzpunct des Jodnitrobenzols auffallend niedrig; Griess hat aber ebenfalls (Jahresber. 1866, 458) den Schmelzpunct zu 34° gefunden. *Uebergang von Jodnitrobenzol zur Jodbenzoësäure.* Jodnitrobenzol wurde mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzener Röhre auf 200° während drei Stunden erhitzt. In der Lösung war deutlich salpetrige Säure nachzuweisen. Beim Kochen mit Kali entwich viel Ammoniak. Die Säure wurde mit Salzsäure gefällt, in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht. Das Ammoniaksalz der Säure gab, mit Chlorbarium versetzt, eine ganz geringe Fällung; die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure sublimirte in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 267° schmolzen; es war also Parajodbenzoësäure. Aus der vom Barytsalz abfiltrirten Lösung fällte Salmiak in reichlicher Menge eine Jodbenzoësäure, $C_6H_4J.CO_2H$, die bei 155° schmolz. Sie sublimirte in feinen Nadeln, die bei 156° schmolzen. Beim Schmelzen der Säure mit KHO wurde eine Säure erhalten, die mit Eisenchlorid stark violett färbte; die Salicylsäure wurde aber nicht in Krystallen erhalten, da ihre Menge zu gering war. Dieselbe Jodbenzoësäure wurde ebenfalls aus der Anthranilsäure erhalten. *Metajodbenzoësäure aus Anthranilsäure.* Salpetersaure Anthranilsäure wurde mit wenig Wasser übergossen, salpetrige Säure bis zur Lösung eingeleitet und die Lösung mit HJ-Säure zersetzt, die ausgeschiedene Masse in kohlensaurem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure gefällt. Das Ammoniaksalz der erhaltenen Jodbenzoësäure wurde durch Chlorbaryum nicht gefällt. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 155°, sublimirte in feinen Nadeln, die bei 157° schmolzen. Aus Wasser krystallisirte die Säure in feinen, federartig gruppirten Nadeln, die bei 107° schmolzen. Aus der, von der Jodbenzoësäure abfiltrirten Lösung wurde eine Säure erhalten, die bei 100° schmolz; sie enthielt Benzoësäure, wahrscheinlich entstanden durch Einwirkung überschüssiger HJ-Säure auf die Jodbenzoësäure. Beim Schmelzen der Jodbenzoësäure mit KHO wurde viel Salicylsäure erhalten, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisirte, bei 154° schmolz und mit Eisenchlorid die violette Färbung gab. Das Baryumsalz der Metajodbenzoësäure ist sehr leicht löslich, krystallisirte aus Wasser in grossen Nadeln oder Prismen, $(C_7H_4JO_2)_2Ba + 6H_2O$, die über Schwefelsäure verwitterten und alles Wasser abgaben. Das Calciumsalz, schwer löslich, hat an der Luft und über Schwefelsäure die Formel $(C_7H_4JO_2)_2Ca$

$+ 2H_2O$. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Metajodbenzoësäure schmolz bei 157°. Diese Jodbenzoësäure ist also die von Griess längst entdeckte in derselben Art aus Anthranilsäure dargestellte Metajodbenzoësäure. Der Verf. hat auch flüchtiges *Nitrophenol* in Amidophenol verwandelt und dessen Diazoverbindung mit HJ zerlegt. Das ausgeschiedene Jodphenol, ein dickes Oel, wurde mit Jodmethyl und Natron erhitzt und das erhaltene Jodanisol mit Natrium und Kohlensäure behandelt; es gelang aber hierbei nicht, eine Säure zu erhalten. Endlich theilt Verf. mit, das beim Erhitzen von Nitroäthan (salpetrigsaurem Aethyläther) mit Cyankalium und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren salpetrigsaures Kali sich bildet and sich beim Kochen mit Kali viel Ammoniak entwickelt. Aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung zieht Aether eine Säure aus, die stark buttersäureartig roch.

Ueber einige neue analytische Methoden. Von Thomas M. Chatard. — 1. *Ueber die Bestimmung der Molybdänsäure als molybdänsaures Blei.* Zu der siedenden Lösung des molybdänsauren Salzes wird essigsaures Blei in schwachem Ueberschuss gesetzt und einige Minuten gekocht, wodurch der anfänglich milchige Niederschlag körnig wird und sich gut absetzt. Er lässt sich leicht mit heissem Wasser auswaschen, wird nach dem Trocknen vom Filtrum getrennt, geglüht und als $PbMoO_4$ berechnet. Versuche mit molybdänsaurem Natrium gaben gute Resultate. Wolframsäure liess sich auf diese Weise nicht gut bestimmen, weil der Blei-Niederschlag so fein vertheilt war, dass er mit durch's Filtrum lief.

2. *Prüfung auf salpetrige Säure.* Als die beste Methode um Spuren von salpetriger Säure zu erkennen, benutzt der Verf. die Bildung von Phenol aus Anilin. Die zu prüfende Flüssigkeit soll fast zur Trockne verdunstet werden und dann mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Anilin zusammengerieben werden. Ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt augenblicklich der Geruch nach Phenol auf. Diese Reaction soll schärfer sein, als die von Schönbein, von Braun und von Hadow.

3. *Ueber die Bestimmung kleiner Mengen von Mangan.* Der Verf. bedient sich dazu der Reaction von Crum, verwandelt das Mangan durch Auflösen des Körpers in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Bleisuperoxyd in Uebermangansäure, filtrirt durch Asbest und titrirt mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak von bekanntem Gehalt. Nur wenn eine kleine Menge von Mangan (1—2 Proc.) vorhanden war, gab diese Methode gute Resultate, bei grösserem Gehalt an Mangan erwies sie sich als ungeeignet. (Sill. Am. J. [3] 1, 416.)

Studien über Propyl- und (Iso-) Butyljodür. Von Is. Pierre und Ed. Puchot. — Die Verf. haben die physikalischen Eigenschaften dieser Bromüre, die sie aus den Alkoholen mit Brom und Phosphor darstellten, genauer studirt. Der Siedepunct des Propylbromürs finden sie bei 72° (71—71,°5 Fittig, 70,3—70,°8 Chapmann und Smith, 71° Rossi), das spec. Gew. bei 0° = 1,3497, bei 30°,15 = 1,301, bei 54°,2 = 1,2589; den Siedepunct des Isobutylbromürs bei 90°,5 (89° Wurtz, 92° Chapmann und Smith), das spec. Gew. bei 0° = 1,249, bei 40°,2 = 1,191 und bei 73°,5 = 1,1408. (Compt. rend. 72, 279.)

Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers. Von Oscar Jacobsen. — Das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Aether ist ein wirklicher *Monochloräther*. Derselbe ist identisch mit der von Wurtz und Frapolli (Ann. Chem. Pharm. 108, 226) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung erhaltenen Verbindung, die als Aldehyd-äthylchlorid bezeichnet zu werden pflegt. Der Siedepunct des reinen Monochloräthers liegt bei 97—98°. Mit Natriumäthylat giebt er Acetal. Schwefelsäure zersetzt ihn unter Bildung von Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd. Danach muss der Verbindung die Formel $CH_3.CHCl\,O.C_2H_5$ beigelegt werden. Durch Einwirkung von Wasser wird aus dem Monochloräther neben Salzsäure eine nahe unter 50° siedende Flüssigkeit von Zusammensetzung $CH_3.CH.OH.OC_2H_5$ gebildet, die man — entsprechend der analogen Verbindung des Chlorals als Aldehydalkoholat bezeichnen kann. Zugleich entstehen Condensationsproducte, von denen das erste zwischen 80 und 84° siedende, $CH_3(C_2H_5O.CH)O(HC.OC_2H_5)\cdot CH_3$ zu sein scheint.

Für den *Dichloräther* wies Lieben (Ann. Chem. Pharm. 146, 232) bereits nach, dass beide Chloratome in einer Aethylgruppe enthalten sind, liess aber die Wahl zwischen den drei Formeln: $CHCl_2.CH_2.O.C_2H_5$, $CHCl.CHCl.O.C_2H_5$, $CH_3CCl_2O.C_2H_5$.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt sich der Dichloräther leicht und vollständig in Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd. Natriumäthylat giebt Monochloracetal, denn mit diesem ist, wie Lieben (B. d. d. chem. G. III, 911) kürzlich bereits die Vermuthung aussprach, die Verbindung identisch, die er früher als Aethoxylchloräther bezeichnete. Die richtige Formel für den Dichloräther ist demnach: $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$, und für das Monochloracetal: $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. Durch Einwirkung von Wasser auf Dichloräther entsteht Monochloraldehydalkoholat $CH_2Cl.CH.OH.OC_2H_5$, welches bei 95—96° siedet. Von den auch hier, namentlich in der Wärme, gleichzeitig entstehenden Condensationsproducten ist das erste noch ohne erhebliche Zersetzung destillirbar. Es siedet bei ungefähr 165° und hat die Zusammensetzung $CH_2Cl(C_2H_5O.CH)O(HC.OC_2H_5)CH_2Cl$. Somit entspricht es dem von Glinsky (B. d. d. chem. G. III, 870) beschriebenen Monochloraldehydhydrat $C_2H_3ClO + {}^1/_2H_2O$, dessen Constitution ohne Zweifel durch dieselbe Formel auszudrücken sein wird. Ein *Trichloräther* als drittes Substitutionsproduct kann weder durch Einhalten einer bestimmten Temperatur bei der Einwirkung des Chlors rein gewonnen, noch durch fractionirte Destillation abgeschieden werden, da der Dichloräther das höchste Chlorungsproduct des Aethers ist, welches sich noch ohne wesentliche Zersetzung destilliren lässt. Auf einem Umwege kann man sich indess von der Anwesenheit des Trichloräthers überzeugen und von seiner Constitution Rechenschaft geben. Wenn man aus dem über 155° bleibenden Destillationsrückstand des rohen Dichloräthers mittelst Natriumäthylats ein Gemenge gechlorter Acetale herstellt, so gelingt es, aus diesem durch Fractionirung ziemlich reines Dichloracetal abzuscheiden. Ein solches zwischen 180 und 187° übergegangenes Product zeigte einen Chlorgehalt von 37,2 Proc. während reines Dichloracetal 38,0 Proc. enthält. Bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure wurde Dichloraldehyd erhalten. Es folgt daraus mit Sicherheit, dass auf den Dichloräther als nächste Chlorungstufe ein Trichloräther folgt, dem die Formel $CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$ ertheilt werden muss. Als *Tetrachloräther* beschrieb schon Malaguti die Flüssigkeit, welche er durch Einwirkung von Chlor auf Aether bei etwa 90° erhielt. Ein Tetrachloräther von der Formel $CCl_3.CHCl\,O.C_2H_5$ [1]) muss bei der Ein-

1) Mit diesem Tetrachloräther identisch wäre die Verbindung, welche Henry (B. d. d. chem. G. IV, S. 101) durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185—190° destilliren lassen ohne zersetzt zu werden.

wirkung von Schwefelsäure Chloral geben. In der That beobachtete **Malaguti** (Ann. Chem. Pharm. 32, 21) die Entstehung dieses Körpers, nahm aber irrthümlich an, dass sich das Chloral als secundäres Nebenproduct schon in seinem rohen Tetrachloräther befunden habe. Wenn bei 90° die Einwirkung des Chlors auf Aether absichtlich nicht bis zu Ende getrieben wird, so erhält man leicht eine Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure sehr erhebliche Mengen Chloral liefert und also einen Tetrachloräther von der obigen Formel als Gemengtheil enthält. Das wirkliche Endproduct aber jener Einwirkung ist nicht Tetra-, sondern *Pentachloräther*. Derselbe bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,645. Seine Reactionen zeigen, dass auch hier noch eine Aethylgruppe intact geblieben und seine Constitution also durch die Formel $CCl_3.CCl_2.O.C_2H_5$ auszudrücken ist. Auf die zweite Aethylgruppe erstreckt sich die Substitution erst unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts.

In der Formel $CH_3.CH_2.O.CH_2.CH_3$ bezeichnen nach dem Vorstehenden
2.3.4 1.5
die beigefügten Zahlen die Reihenfolge, in welcher die Wasserstoffatome der ersten Aethylgruppe succesive der Einwirkung des Chlor verfallen.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 215.)

Ueber die Anwendung des Broms statt des Chlors zu analytischen Zwecken. Von **Hermann Kämmerer**. — Verf. fand, dass Mangan unter denselben Bedingungen, unter denen es durch Chlor in der Wärme niedergeschlagen wird, durch Brom schon in der Kälte vollständig gefällt und sehr leicht theilweise zu Uebermangansäure oxydirt wird. Es ist daher zur vollständigen Ausfällung des Mangans auf diese Weise stets nothwendig, nach Zusatz eines Ueberschusses von Brom unter Zusatz von Alkohol zu erwärmen. Bei einiger Uebung gelingt es sehr leicht, durch directes Eintragen von Brom mittelst einer feinen Pipette die Fällung auszuführen, ohne das Volum der Flüssigkeit zu vergrössern. Die Nachweisung des Nickels neben Kobalt in cyankalischer Lösung gelingt bei Anwendung von altem oder nicht sehr concentrirtem Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser hingegen versagt seine Dienste niemals.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 218.)

Ueber die Constitution der Chrysanissäure. Von **H. Salkowski**. — Nach den Versuchen des Verf. ist die *Chrysanissäure:* $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2$ COOH also Amidodinitrobenzoësäure. Diese Auffassung stützt sich auf folgende drei Reactionen: 1. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Amidoderivat von der Formel $C_7H_9N_3O_2$, welches mit Chlorwasserstoffsäure die Verbindung $C_7H_9N_3O_2,2HCl$ bildet, die ihrerseits mit Zinnchlorür eine in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen zu erhaltende Verbindung von der Formel $C_7H_9N_3O_2,2HCl + 2SnCl_2$ eingeht. Da bei hinreichend langer Einwirkung von Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen organischer Verbindungen reducirt zu werden pflegen, so spricht die angeführte Reaction für die Anwesenheit von nur zwei derartigen Gruppen in der Chrysanissäure, welche hiernach die Formel $C_7H_5N(NO_2)_2O_2$ bekäme. 2. Rauchende Salzsäure führt die Chrysanissäure bei 200° in eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_7H_3Cl_3O_2$, d. h. in Trichlorbenzoësäure über. Hiermit ist ihre Auffassung als Carbonsäure bewiesen. Die Reaction, ursprünglich in der Absicht unternommen, die Gegenwart etwaigen Oxymethyls zu erkennen, ist insofern wichtig, als sie der erste beobachtete Fall einer Ersetzung von Nitro-Gruppen durch Chlor bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure ist. Man könnte für dieselbe die Gleichung $3C_7H_5N_3O_6 + 11HCl = 2C_7H_3Cl_3O_2 + 5NH_4Cl + 2N_2 + 7CO_2$ aufstellen; in der That wurden Chlorammonium, Stickstoff und Kohlensäure unter den Producten der Reaction beobachtet. Die erhaltene Trichlorbenzoësäure,

durch die Analyse der freien Säure, des Silber-, Kalk- und Barytsalzes bestätigt, ist mit der von Jannasch (Ann. Chem. Pharm. 142, 301) durch Oxydation des Trichlortoluols, sowie von Beilstein (Ann. Chem. Pharm. 152, 234) durch Oxydation des Trichlortoluoltrichlorids und durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzossäure erhaltenen isomer. Sie schmilzt bei 203° (Beilstein's Säure bei 163°), ihr Kalk- und Barytsalz krystallisiren mit resp. 6 und 4 Mol. Wasser (bei Beilstein mit resp. 2 und 3½ Mol.), welche sie über Schwefelsäure nicht verlieren. Der Aethyläther schmilzt bei 86° (dort bei 65°). Wendet man die durch die zweite Reaction gewonnene Erfahrung auf das Reductionsproduct durch Zinn und Salzsäure an, so erhält dasselbe die Formel $C_6H_4N)NH_2)_2COOH$, für welche auch der Umstand spricht, dass dasselbe noch das Verhalten einer Säure zeigt, z. B. ein krystallisirbares Ammoniaksalz liefert. Für die Chrysanissäure selbst ergiebt sich die Formel $C_6H_3N(NO_2)_2COOH$. In beiden muss das dritte Stickstoffatom, wenn man die Chryranissäure auf das Benzol beziehen will, in Form einer Amidogruppe enthalten sein, so dass die Chrysannissäure die Formel $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2COOH$, und ihr Diamidoderivat die Formel $C_6H_2(NH_2)_3COOH$ bekäme. 3. Da nach der Bildungsweise der Chrysanissäure die Anwesenheit einer Amidogruppe in derselben eine gewisse Unwahrscheinlichkeit zu besitzen schien, so wurde sie noch der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Ein Diazoderivat zu erhalten gelang nicht, dagegen ging die Säure bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die kochende wässrige Lösung in Dinitrooxybenzoësäure $C_7H_4N_2O_7$ über. Die Reaction verläuft sehr glatt und liefert eine sich der theoretischen nähernde Ausbeute. Die Säure, welche aus der wässrigen Lösung in oft über zollgrossen gelblichen rhombischen Tafeln erhalten wird, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 235°, der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellte Aethyläther (feine farblose Nadeln, die sich in der Luft gelb färben) schmilzt bei 84°. Von Salzen hat Verf. bis jetzt nur das Silbersalz und auch dieses nicht in völlig reinem Zustande dargestellt. Gleichwohl spricht seine Analyse für die zweibasische Natur der Säure. Die Eigenschaften der so erhaltenen Dinitrooxybenzoësäure sind verschieden von denen der Dinitrosalicylsäure und der von Barth (diese Zeitschr. N. F. 2, 645) dargestellten Dinitroparaoxybenzoësäure, soweit die der letzteren beschrieben sind. Ferner hat Verf. die Nitrobenzoësäure und die Pikrinsäure mit HCl erhitzt, die erste blieb unverändert, die zweite scheint Monochlordinitrophenol zu geben. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 222.)

Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons. Von Rud. Boettger und Theodor Petersen. — 1. So indifferent sich das Antrachinon gegen Salpetersäure allein zeigt, ebenso leicht wird es durch ein Gemisch von englischer Schwefelsäure und conc. Salpetersäure nitrirt, was schon Fritsche bekannt war und kürzlich Liebermann bestätigte, auch der eine der Verf. schon vor einiger Zeit angegeben hat. Der hierbei erhaltene Körper, welcher nach neuerdings ausgeführten Analysen sich wirklich als ein Dinitroanthrachinon erwiesen hat, fällt aus seiner salpeterschwefelsauren Auflösung durch Eingiessen in Wassser in gelblichweissen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer, noch schwerer in Aether löslich sind und aus diesen Lösungsmitteln in kleinen monoklinoëdrischen, körnigen, beinahe farblosen Kryställchen erhalten werden können. Bei etwa 253° backt es zu einer braunen Masse zusammen, woraus in höherer Temperatur allmälig, aber unter theilweiser Verkohlung des Rückstandes gelbe bis bräunliche, nadelförmige, oft kreuzförmige oder schwalbenschwanzartig verwachsene, auch wohl sägenförmig aneinandergereihte Krystalle von ähnlichen Formen wie die aus den Lösungsmitteln erhaltenen sublimiren. Mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen bildet dieser Körper, wie schon Fritsche angiebt, krystallisirte Verbindungen. Dieses Dinitroanthrachinon, welches beim Behandeln mit schmelzendem Aetzkali reichliche Mengen von Alizarin

liefert, die beiden Nitrogruppen also offenbar in der Stellung der beiden Hydroxyle des Alizarins enthält, diente zur Gewinnung mehrerer bemerkenswerther neuer Abkömmlinge. 2. Dass dieser Nitrokörper mit Zink und Essigsäure eine rothe Lösung giebt, war schon Fritsche bekannt. Die Verf. wandten zum Reduciren der Nitrogruppen zwei Reagentien an, nämlich eine kalische Zinnoxydlösung und eine Auflösung von krystallisirtem Natriumsulfhydrat, letztere dem zu gleichen Zwecken gebrauchten Ammoniumsulfhydrat häufig vorzuziehen. Mit Hülfe dieser oder auch anderer Reductionsmittel verwandelt sich Dinitroanthrachinon leicht in das entsprechende *Diamidoantrachinon.* Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten einer Auflösung von Natriumsulfhydrat. Beim Erwärmen damit entsteht zuerst eine tief smaragdgrüne Flüssigkeit, aus welcher sich das neue Amid als lebhaft zinnoberrothes Pulver sehr bald ausscheidet. In Weingeist, Aether, Essigäther und anderen Lösungsmitteln ist es mit hyacinth- bis himbeerrother Farbe mehr oder weniger leicht auflöslich, kaum in Wasser, reichlich in Säuren, namentlich concentrirten; aus verdünnten Säurelösungen scheidet es sich allmälig wieder pulvrig ab, seine basischen Eigenschaften sind überhaupt nur schwach. Es schmilzt bei 236° zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit mit grünlichen Oberflächenreflex nach dem Erkalten; schon unter dieser Temperatur sublimirt es in prächtigen, granatrothen, oft federförmig vereinigten Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Auch aus Weingeist und Aether krystallisirt es in kleinen Nadeln. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als lange rechtwinklige, wahrscheinlich rhombische Prismen (die beiden verticalen Pinakoide mit der Endfläche). Beim Schmelzen mit ätzendem Alkali entsteht reichlich Alizarin. 3. Es schien von Interesse, die Azotirung dieses Diamides vorzunehmen. In saurer wässriger Lösung erschien solches wegen der geringen Auflöslichkeit des Amids in verdünnten Säuren unthunlich, auch eine concentrirte saure Lösung führte nicht zum Ziele, ebenso wenig eine alkoholische, in welcher sich zwar ein azotirter Abkömmling bildet, aber grösstentheils aufgelöst bleibt und durch längere Einwirkung der salpetrigen Säure unter Anthrachinonbildung zerlegt wird. In Anbetracht der schon von Griess (Ann. Chem. Pharm. 137, 68) beobachteten ähnlichen Rückbildung von Benzol aus Salpetersäurediazobenzol in weingeistiger Lösung kann das nicht auffallen. Bei Anwendung von Aether oder Essigäther als Lösungsmittel haben die Verf. dagegen einen eigenthümlichen Azokörper erhalten. Leitet man einen Strom salpetriger Säure in die ätherische (oder essigätherische) Auflösung des Amides, so erfolgt alsbald die Ausscheidung eines zarten bräunlich-violetten, leicht veränderlichen und in etwas erhöhter Temperatur (68° beobachtet) unter starkem Aufblähen von voluminöser Kohle schwach verpuffenden Pulvers. Analysen mehrerer Darstellungen entsprechen der Formel $C_{14}H_8N_4O_4$. In Weingeist und auffallender Weise schon in Wasser löst sich dieser Körper mit schön violetter Farbe, ist aber unlöslich in Aether. Wird seine violette wässrige (oder alkoholische) Auflösung gekockt oder längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, so fällt ohne merkliche Stickstoffentwickelung neben einen braunen Zersetzungsproduct rückgebildetes Diamid nieder.

$$C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2 = C_{14}H_6\left(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right.\!\!>\right)_2O_2 + 2H_2O.$$

$$C_{14}H_6\left(N\left\{\begin{matrix}HN\\O\end{matrix}\right.\!\!>\right)_2O_2 + 2H_2O = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2NHO_2.$$

Beim Einleiten eines kräftigen Stromes von salpetriger Säure in die essigätherische Auflösung des Diamides wurde einmal die Ausscheidung eines braunen harzigen, schon beim Reiben unter starker Stickgasentbindung, Aufblähung und Russbildung explodirenden, ebenfalls mit ätzendem Alkali Alizarin liefernden Körpers beobachtet. Er konnte nicht wieder erhalten werden, ist aber vielleicht Tetraazoanthrachinonnitrit gewesen. 4. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Dinitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure, bei deren Einwirkung ein schöner, violettrother

Farbstoff in grosser Menge gebildet wird. Zur Darstellung desselben wird das Dinitroanthrachinon in einem Uebermass englischer Schwefelsäure (etwa 1 Th. in 18 Th.) aufgelöst und im Sandbade erwärmt. Bei ungefähr 200° beginnt eine mässige Entwickelung von schwefliger Säure, dabei wird die zuerst braungelbe Flüssigkeit tief braunroth. Bei heftiger werdender Reaction entfernt man eine Zeit lang die Wärmequelle, erwärmt darauf langsam weiter, bis die Flüssigkeit zur Ruhe gekommen und die Entbindung von schwefliger Säure aufgehört hat. Die Masse wird sodann in kaltes Wasser geschüttet, die gefällten dunkel bräunlichrothen Flocken werden sehr gut ausgesüsst, wiederholt in verdünntem Alkali aufgelöst und durch Säure wieder gefällt, endlich aus weingeistiger Auflösung durch langsames Verdampfen wieder ausgedampft. Eine schwarze humöse Masse, sowie eine kleine Menge eines ähnlichen, aber mit noch mehr blauer Farbe und schwerer in Alkalien (wir bedienten uns mit gutem Erfolg des Ammons) löslichen Farbstoffes bleibt dabei zurück. Der sehr beständige auch von Graebe und Liebermann beobachtete neue Farbstoff, welcher auch bei Behandlung von Anthrachinon mit einem Uebermass von concentrirter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure (etwa 16—18 Th. engl. Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,50) erhalten werden kann, ist ein wenig mit pfirsichblüthrother Farbe in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, schwerer in Benzol mit prachtvoll rothvioletter Farbe löslich; er scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln beim langsamen Verdunsten krystallinisch körnig violettroth, beim schnelleren Verdampfen, namentlich aus Weingeist, in violettbraunen, wie gewisse Goldkäfer metallisch glänzenden Krusten ab. Concentrirte Essigsäure löst ihn mit schön fuchsinrother, concentrirte Schwefelsäure mit tief hyazinthrother, Alkalien, auch Ammoniak (weniger lebhaft) mit violettblauer Farbe. Beim Erhitzen schmilzt er zu einer violettrothen Flüssigkeit, aber nur ein kleiner Theil sublimirt violettroth krystallinisch, das Meiste verkohlt dabei. Die Analysen entsprechen der Zammensetzung $C_{14}H_8N_2O_4$. Dieser die Baumwolle auch ohne Beize viollettfärbende Körper entwickelt mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak; die Masse bleibt lange violettblau, bis sie sich unter Verkohlung weiter verändert. Bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure tritt allmälige Entfärbung und Zersetzung ein.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 230.)

Bemerkung zu der Abhandlung der HH. Böttger und Petersen „über einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons". Von C. Liebermann. — Durch Zinn- und Salzsäure wird das Binitroanthrachinon sehr leicht in ein Reductionsproduct verwandelt, welches sich beim Kochen der aus der Reaction hervorgehenden Masse mit Wasser als rothes Pulver abscheidet. Es hat die Zusammensetzung des Biamidoanthrachinons, löst sich nur in den concentrirten Säuren, krystallisirt hübsch aus Benzol und sublimirt sehr gut in langen haarförmigen Nadeln. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert es keinen Farbstoff, was für die Feststellung des Vorgangs bei der Naphtazarinbildung von Wichtigkeit ist. Beim Schmelzen mit Kali erhält man eine blaue Lösung. Dieser Farbstoff, welchen Böttger und Petersen für Alizarin ansprechen, zeigt isolirt namentlich bei der Sublimation und dem Stehen der kalischen Lösung an der Luft gewisse Abweichungen, welche an seiner Identität mit Alizarin zweifeln lassen. Dieselbe Verbindung wird aus den durch Einwirkung salpetriger Säure auf Biamidoanthrachinon erhaltenen Producten beim Schmelzen mit Kali erzeugt; beim Kochen mit wässriger Lauge erhält man dagegen eine gelbe Lösung, so dass man eine nur theilweise Umwandlung der NH_2 Gruppen durch salpetrige Säure annehmen muss. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird der Farbstoff aus Binitroanthrachinon und Schwefelsäure als lockeres Aggregat dunkler Krystallnadeln erhalten, die in diesem Zustande, obwohl unter bedeutender Verkohlung sublimiren. Man erhält metallgrün-

glänzende Nadeln, in mancher Hinsicht dem Naphtazarin gleichend. Sie enthalten Stickstoff, obgleich wie es scheint nicht in bedeutender Menge. Erwähnenswerth ist die Farbe des Dampfes dieser Verbindung, welcher dem Indigodampf täuschend gleicht.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1870, 230.)

Ueber Natur und Constitution der Gerbsäure. Von Hugo Schiff. — Mischt man wohlgereinigte und gut krystallisirte bei 110° getrocknete Gallussäure mit Phosphoroxychlorid bis zur Consistenz einer Emulsion und erhitzt diese im Wasserbade zuerst auf 100°, später im Oelbade bis 120°, so erfolgt reichliche Entwickelung von Kohlensäure welche schliesslich sehr nach lässt. Die Gallussäure ist in ein gelbes Pulver verwandelt, welches man zunächst durch Decantation mehrmals mit wasserfreiem Aether wäscht. Vom Rückstand entfernt man den Aether durch gelindes Erwärmen und löst ihn dann in wenig Wasser. Nach zwölf Stunden sammelt sich am Boden eine Krystallisation von unverändert gebliebener Gallussäure (etwa 10 Proc. der angewandten Menge.) Sättigt man die davon abgegossene gelbrothe Lösung mit gepulvertem Kochsalz, so erstarrt die ganze Masse; man fügt mehr Kochsalz zu und erreicht hierdurch, dass die gefällte Masse sich zu einer harzartigen Masse zusammenzieht, von welcher der grösste Theil der Salzlösung abgegossen werden kann. Man wäscht noch zweimal mit Salzlösung, trocknet die Harzmasse unter der Luftpumpe vollkommen aus, löst in wenig absolutem Weingeist zur Trennung vom Kochsalz, fügt zur alkoholischen Lösung ein mehrfaches Volum Aether, filtrirt, destillirt den Aether ab und trocknet den amorphen Rückstand im Vacuum aus. Der firnissartig eintrocknende, etwas gefärbte (aber fast farblos zu erhaltende) Rückstand *zeigt sämmtliche Reactionen, Löslichkeitsverhältnisse, physikalische Eigenschaften, Geschmack* u. s.w., welche man gewöhnlich als für Gerbsäure charakteristisch betrachtet. *Es ist die erste vollkommen zuckerfreie Gerbsäure.* Sie wurde durch Kochen mit Salzsäure *gänzlich* in krystallisirte Gallussäure, und diese ein zweites Mal in Gerbsäure übergeführt.

Die Frage nach der Natur der Gerbsäure beantwortet sich hiernach: *Die Gerbsäure ist ein alkoholisches Anhydrid der Gallussäure, höchst wahrscheinlich Digallussäure.* Die Beziehung zwischen beiden Säuren spricht sich in folgenden Formeln aus: $C_6H_2.(OH)_3CO.H$ gleich Gallussäure und $(C_6H_2(OH)_2COOH)_2O$ gleich Gerbsäure. Verf. hat mittelst Phosphoroxychlorid aus Gallussäure keine Ellagsäure erhalten, wie auch Digallussäure bei ihrer Umwandlung in Gallussäure keine Ellagsäure liefert. Reine Gerbsäure hat aber beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid bei 130 bis 140° etwas Ellagsäure geliefert. Letztere *scheint* ein erstes alkoholisches Anhydrid der Digallussäure zu sein, wenn sie nicht etwa einer höher condensirten Polygallussäure entspricht.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 232.)

Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases. Von Jakob Myers. — Im Widerspruch mit den Angaben der Lehrbücher, dass der Schwefelwasserstoff erst bei Rothglühhitze zersetzt werde, fand Verf., dass der Schwefelwasserstoff beim Siedepunct des Quecksilbers noch nicht, beim Siedepunct des Schwefels reichlich zersetzt wird; auch bei 400° tritt schon Zersetzung ein, aber in viel geringerem Grade. Es war ohne Unterschied, ob aus Schwefelantimon entwickelter Schwefelwasserstoff angewandt wurde, oder der möglicher Weise etwas Wasserstoff enthaltende Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen. (Ann. Chem. Pharm. 159, 124.)

Ueber die gebromte Benzolsulfosäure.

Von Rudolph Fittig.

Vor einigen Jahren hat A. Ross Garrick auf meine Veranlassung die gebromten Benzolsulfosäuren und die Benzoldisulfosäure näher studirt. Die Resultate dieser Versuche sind seitdem nur in Form einer vorläufigen Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 5, 549) publicirt, weil sie mir in einer Hinsicht noch der Ergänzung und Bestätigung bedürftig schienen. Garrick hat die durch directe Substitution der Benzolsulfosäure entstehende gebromte Säure mit der Couper'schen aus Brombenzol verglichen und ist durch das Studium der Salze zu dem Schlusse gelangt, dass die beiden Säuren nur isomerisch aber nicht identisch sind. Durch die Umwandlung der Couper'schen Säure in Resorcin wurde nachgewiesen, dass sie der Parareihe angehöre, bei der anderen, als *Isobrombenzolsulfosäure* bezeichneten Säure aber war es nicht gelungen, durch Schmelzen mit Kalihydrat eine gut charakterisirte Verbindung zu erhalten, welche über die Constitution Aufschluss geben konnte. Einige Reactionen liessen vermuthen, dass Hydrochinon entstanden sei und die Säure der Orthoreihe angehöre. Um dieses näher zu prüfen, habe ich vor kurzem Herrn A. Wölz veranlasst, die Versuche von Garrick hinsichtlich dieses Punctes zu wiederholen. Es wurde eine grössere Quantität der Isobrombenzolsulfosäure bereitet und das Kaliumsalz derselben vorsichtig bei möglichst niedriger Temperatur mit Kalihydrat geschmolzen. Das Product, welches aus der angesäuerten Lösung der Schmelze mit Aether ausgezogen wurde, hatte durchaus dieselben Eigenschaften, wie das von Garrick erhaltene und seine Quantität war eine verhältnissmässig sehr geringe. Es bildete einen dicken dunkel gefärbten Syrup, in welchem sich erst nach längerer Zeit Spuren von Krystallisation zeigten. In Wasser war es nur theilweise löslich; beim Behandeln damit blieb ein Oel ungelöst, welches den Geruch des Phenols besass. Die wässrige Lösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten einen dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand. Dieser gab mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche wir anfänglich dem noch anhängenden Phenol zuschrieben, daneben den auch von Garrick beobachteten dunkeln Niederschlag und beim Erwärmen trat ein etwas stechender Geruch auf. Durch einmalige Sublimation durch Fliesspapier im Uhrschälchenapparat erhielten wir daraus aber eine völlig weisse krystallinische Verbindung und diese war, wie ihr Schmelzpunct und ihre sonstigen Eigenschaften zeigten, reines *Resorcin.* Mit Eisenchlorid trat jetzt nur noch die violette Färbung ein, aber es bildete sich kein Niederschlag mehr. Um dieses auffällige Resultat zu erklären, schien es uns nothwendig zu sein, zunächst einige Versuche mit Hydrochinon aus Chinon auszuführen. Wir sublimirten dieses in demselben Apparate. Dabei zersetzte sich

ein kleiner Theil und es blieb ein kleiner kohliger Rückstand im untern Uhrschälchen, im oberen aber befanden sich grosse, blättrige, blendend weisse Krystalle, welche ganz reines Hydrochinon waren und keine Spur von Resorcin oder Brenzcatechin beigemengt enthielten. Eine moleculare Umlagerung beim Sublimiren des Hydrochinons findet demnach nicht statt und das Resorcin musste schon in dem ursprünglichen Producte enthalten gewesen sein. Wir haben darauf reines Hydrochinon in derselben Weise und bei derselben Temperatur wie die Brombenzolsulfosäure etwa eine Viertelstunde mit überschüssigem Kalihydrat im Fluss gehalten. Beim nachherigen Behandeln der angesäuerten Masse mit Aether gewannen wir das Hydrochinon unverändert wieder. Auch hier war keine nachweisbare Spur einer isomeren Verbindung entstanden. Das Hydrochinon verträgt danach das Schmelzen mit Kalihydrat recht gut, was für derartige Untersuchungen jedenfalls von grosser Wichtigkeit ist. Es dürfte kaum erforderlich sein dabei so grosse Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, wie es von Körner bei der Umwandlung des Jodphenols in Hydrochinon geschehen ist.

Herr Wölz hat ausserdem noch das Kaliumsalz der Isobrombenzolsulfosäure mit Cyankalium destillirt. Dabei wurden zwei Verbindungen in ungefähr gleicher Menge erhalten, eine flüssige und eine krystallinische, die sich durch Destillation mit Wasser leicht annähernd von einander trennen liessen. Die flüssige Verbindung ging gleich anfänglich mit den Wasserdämpfen über, während die feste viel weniger flüchtig war. Die flüssige war etwas schwerer als Wasser und besass vollständig den Geruch des Bittermandelöls, aber bei anhaltendem Schütteln und langer Berührung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium blieb sie völlig unverändert. Beide Verbindungen wurden darauf getrennt mit alkoholischem Kali behandelt, beide entwickelten reichlich Ammoniak, die flüssige lieferte reine Benzoësäure und die feste Terephtalsäure. Es war demnach beim Behandeln der gebromten Säure ein Gemenge von Benzonitrit und Paradicyanbenzol entstanden. Dieses Resultat steht in vollkommenem Einklang mit dem beim Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen und es zeigt, dass weder auf die eine, noch auf die andere Weise eine der Orthoreihe angehörende Substanz zu erhalten ist. Trotz den grossen Verschiedenheiten, welche Garrick bei den Salzen der beiden Säuren beobachtet hat und trotzdem, dass die von seiner Untersuchung herrührenden und noch in meinen Händen befindlichen Salze der Isobrombenzolsulfosäure total anders aussehen, als die entsprechenden der Couper'schen Säure, scheint mir jetzt doch eine sorgfältige Wiederholung der Garrick'schen Versuche erforderlich zu sein, bevor irgend ein Schluss aus den oben beschriebenen Thatsachen gezogen werden darf.

Tübingen, im December 1871.

Ueber die Umwandlung der Oxybenzoesäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren.

Von L. Barth.

(Ann. Ch. Pharm. 159, 230.)

Verf. hat früher aus dem Umstand, dass Sulfobenzoesäure beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxybenzoesäure, und die aus letzterer bereitete Sulfoxybenzoesäure beim Schmelze mit Kaliumhydrat Potocatechusäure liefert, den Schluss gezogen, dass der Protocatechusäure die Stellung 1, 3, 4 zuzuschreiben sei. Fittig (d. Zeitschr. N. F. 7, 181) hält diesen Schluss für unzulässig, weil Remsen (diese Zeitschr. N. F. 7, 81) gezeigt hat, dass beim Schmelzen von Sulfobenzoesäure mit Kaliumhydrat nicht nur Oxybenzoesäure, sondern auch Paraoxybenzoesäure entsteht. Verf. bestätigt zunächst Remsen's Angabe, dass in der That Sulfobenzoesäure neben Oxybenzoesäure Paraoxybenzoesäure liefert; hält man jedoch die vom Verf. früher angegebenen Bedingungen ein, so ist die Quantität der gebildeten Paraoxybenzoesäure nicht so gross, dass es, wie Remsen angiebt, nöthig wäre, die Sulfobenzoesäure vor ihrer Verwendung in saures Barymsalz überzuführen, um reine Oxybenzoesäure zu erhalten. Vielmehr gelingt es durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren die Oxybenzoesäure völlig frei von Paraoxybenzoesäure zu erhalten. Aus völlig reiner Oxybenzoesäure dargestellte Sulfoxybenzoesäure giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure.[1]) — Verf. hat ferner Sulfoparaoxybenzoesäure mit Kaliumhydrat verschmolzen; es entsteht Protocatechusäure, jedoch ist die Ausbeute viel schlechter als bei Anwendung von Sulfoanissäure, Bromanissäure oder Jodparaoxybenzoesäure. Daneben entsteht, ebenfalls in geringer Menge, eine schwerlösliche, durch Bleizucker fällbare, Eisenchlorid roth violett färbende Säure; letztere scheint auch aus Sulfosalicylsäure in sehr geringer Menge zu entstehen. — Verf. wendet sich weiterhin gegen die mehrfach gemachte Annahme, dass beim Schmelzen mit Kaliumhydrat statt der erwarteten Verbindungen leicht isomere entstehen. Der Uebergang der Phenolmetasulfosäure in Parasäure beim Erwärmen ihrer Lösung beweist nichts, denn die Umstände sind andere; gerade die trockne Phenolmetasulfosäure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat nur das zu erwartende Brenzcatechin; niemals Resorcin. Ferner hat Friedburg (Ann. Chem. Pharm. 158, 23) beim Schmelzen von Orthobrombenzoesäure mit Kaliumhydrat Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure erhalten, also gerade die zwei Säuren, die nach der Constitution der verwendeten Brombenzoesäure nicht entstehen sollten;

1) Man vergleiche die, dem Verf. noch nicht bekannte, Angabe Remsen's, diese Zeitschr. N. F. 7, 295.

Verf. erhielt aus Orthobrombenzoesäure über 70 Proc. von der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an Oxybenzoesäure. Daneben entstehen allerdings kleine Mengen Salicylsäure, wie Verf. vermuthet, in Folge einer geringen Verunreinigung der Orthobrombenzoesäure. Friedburg schrieb das Entstehen dieser Salicylsäure dem Umstand zu, dass Phenol, wie Verf. gefunden, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Salicylsäure und Oxybenzoesäure liefert; diese Erklärung hält Verf. für unrichtig, weil Phenol erst bei viel höherer Temperatur von Kaliumhydrat angegriffen wird. — Fittig verwirft für die Protocatechusäure die Stellung 1, 3, 4, weil beim Erhitzen derselben nicht Hydrochinon, sondern Brenzcatechin entsteht. Verf. hat Protocatechusäure von den verschiedensten Bereitung, — aus Nelkenöl, aus Anissäure, aus Chinasäure — destillirt, und niemals Hydrochinon erhalten; auch bei längerem Erhitzen der Protocatechusäure auf 240°, bei Destillation derselben mit Kalk oder Bimstein konnte nie Hydrochinon beobachtet werden. Auch konnte beim Destilliren von Hydrochinon für sich oder mit Bimstein bei verschieden hohen Temperaturen nie eine auch nur theilweise Verwandlung in Brenzcatechin beobachtet werden. — Um die Entstehung von Hydrochinon aus Protocatechusäure 1, 3, 4 ohne Annahme einer Umwandlung von Hydrochinon in Brenzcatechin während des Processes zu erklären, muss man entweder annehmen, die Oxybenzoesäure hat nicht die Stellung 1, 3, oder aber Brenzcatechin ist 1, 2, Hydrochinon dagegen 1, 3. Zwingende Gründe für die Annahme der Stellung 1, 2 im Hydrochinon scheinen dem Verf. nicht vorzuliegen, und ebenso wenig sprechen positive Gründe gegen die Stellung 1, 2 im Brenzcatechin. Will man annehmen, die Oxybenzoesäure ist nicht 1, 3, dann ist entweder die Isophtalsäure auch nicht 1, 3, oder — und letzteres hält Verf. für wahrscheinlicher — Sulfobenzoesäure geht beim Erhitzen mit ameisensaurem Kalium zunächst in eine Isomere 1, 3 über, die dann Isophtalsäure liefert. — Verf. hat noch phenolmetasulfosaures Kalium mit ameisensaurem Kalium zusamengeschmolzen, um entweder Oxybenzoesäure oder Salicylsäure zu gewinnen; der Versuch gab vorläufig ein negatives Resultat, soll aber wiederholt werden.

Dinitrophenole.

Von Werner Schneider.

Im Verlauf einer Untersuchung, die ich auf Veranlassung von Prof. Hübner unternahm, stellte ich mir Dinitrophenol aus den beiden bekannten Nitrophenolen dar und beobachtete beim Nitriren des flüchtigen Mononitrophenols — nach dem Verfahren von Körner dargestellt — die Bildung von zwei isomeren Dinitrophenolen. Das

Eine scheint mit dem aus dem Orthonitrophenol entstehenden Dinitrophenol, wie schon Körner gezeigt hat, identisch zu sein, während das Andere von demselben bedeutend abweichende Eigenschaften zeigt.

Der Schmelzpunct dieses isomeren Dinitrophenols liegt bei 61 bis 62°. Aus Wasser, in welchem dasselbe löslicher ist, krystallisirt es in feinen hellgelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Die Salze der zwei Dinitroverbindungen zeigen charakteristische Unterschiede, besonders verschieden sind die Barytsalze, welche sich sogleich durch ihre ungleiche Löslichkeit auszeichnen und durch diese Eigenschaft von einander getrennt werden können. Das Barytsalz des bei 61—62° schmelzenden Dinitrophenols bildet hellgelbe lange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, etwas löslicher in siedendem.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

0,501 Grm. bis 150° erhitzt verloren 0,017 Grm. an Gewicht was einem Wassergehalt von 3,39 Proc. entspricht. 0,481 Grm. des wasserfreien Salzes geben 0,222 Grm. schwefelsauren Baryt entsprechend 27,05 Proc. Barium.

Die Formel $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + H_2O$ verlangt 3,46 Proc. Wasser und 27,09 Proc. Barium. Die Verbrennung der freien Säure gab folgende Werthe. 0,385 Grm. geben 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,094 Grm. Wasser; 38,74 Proc. Kohlenstoff und 2,71 Proc. Wasserstoff entsprechend. Die Formel $C_6H_3(NO_2)_2NH$ verlangt 36,13 Proc. Kohlenstoff und 2,17 Proc. Wasserstoff.

Ich behalte mir eine genauere Untersuchung der verschiedenen aus den Nitrophenolen entstehenden Dinitroverbindungen und deren weitere Nitrirung und Amidirung u. s. w. vor.

Göttingen, den 18. December 1871.

Zur Kenntniss der Natur der zwischen 161—169° siedenden Steinkohlentheerölproducte.

Von Paul Jannasch.

Mit heisser concentrirter Natronlauge völlig von Carbolsäure befreites und darnach anhaltend über Natrium fractionirtes hoch siedendes rohes Theeröl liefert schliesslich zwei ganz constant zwischen 161—165° und 165—169° übergehende Destillate, die bei Behandlung mit Br in der Kälte, gelegentlich der Darstellung von Monobrompseudocumol, mehr oder weniger compacte tafelförmige Krystalle von ungewöhnlicher Grösse in verhältnissmässig beträchtlicher Menge absetzen. Die Krystalle sind ziemlich leicht löslich in Aether und krystallisiren daraus in grossen, das Licht stark brechenden monoklinen Formen

von seltener Schönheit und Regelmässigkeit; sie schmelzen bei 86—87° und lassen sich nicht destilliren, indem sie bei höherer Temperatur unter lebhafter Ausstossung von Bromwasserstoffsäure zersetzt werden. Ihre Zersetzung geht übrigens bereits beim Kochen mit Alkohol vor sich, wobei sie sich zwar scheinbar lösen, beim Verdampfen der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen aber nur Ausscheidung eines öligen nicht wieder fest werdenden Productes erfolgt. Leider unterliegt das schöne Präparat schon beim blossen Liegen an der Luft einer rasch um sich greifenden Zerstörung. Verschiedenen Elementaranalysen und Brombestimmungen zu Folge kommt diesen Krystallen die Formel $C_8H_6Br_2O$ zu. Beim Behandeln mit rauchender sowie stark verdünnter Salpetersäure geben sie Pikrinsäure. Mit Natriumamalgam behandelt habe ich aus der Dibromverbindung ein monogebromtes Product erhalten, das sich destilliren lässt (Siedep. 212—216°) und das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen mit seiner Muttersubstanz theilt. Es schmilzt bei 38—39°, schwärzt sich aber ebenfalls allmälig beim Aufbewahren. In Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol lösen sich diese Krystalle ungemein leicht. Ueber die Natur und Derivate dieser Verbindungen werde ich demnächst Ausführlicheres berichten.

Göttingen im December 1871.

Ueber Dibrompseudocumol.

Von Paul Jannasch u. Hermann Süssenguth.

Bei Bromirung von Steinkohlentheerölpseudocumol behufs Darstellung und Trennung einer grösseren Menge isomerer Monobromtrimethylbenzole und nachheriger Fractionirung des in bekannter Weise gereinigten Rohproductes beobachteten wir ein vollständiges Erstarren der von 250° an übergehenden und von da rasch bis beinahe 290° hinaufsteigenden Destillate. Ein paarmaliges Fractioniren dieser Krystalle lieferte uns sehr bald ein zwischen 276—279° constant und ohne Zersetzung siedendes Destillat, welches, um es von den letzten Spuren noch anhaftenden flüssigen Productes zu befreien, einige Male zwischen Fliesspapier tüchtig durchgepresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Krystalle sind in kaltem Alkohole wenig löslich, leichter in kochendem, woraus sie in langen, dünnen Nadeln anschiessen. In Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Einer Brombestimmung zufolge besitzen dieselben die Zusammensetzung $C_9H_{10}Br_2$.

Im Aeusseren waren erwähnte Nadeln kaum von dem von Fittig zuerst dargestellten Dibrommesitylen zu unterscheiden (Ann. Chem. Pharm. 147, 10), für isomere Verbindungen aber nicht unbedeutende

Differenzen traten im Schmelz- und Siedepuncte hervor, welchen ersteren wir ganz constant zwischen 63—64° und letzteren nicht minder scharf bei 277—278° auffanden. Wir haben, um jeden Zweifel zu beseitigen, die Krystalle wiederholt umkrystallisirt und ebenso oft Schmelzpunct und Siedepunct von Neuem bestimmt und zwar immer mit anderen Thermometern, indess ohne irgend welche erhebliche Unterschiede constatiren zu können, weshalb wir uns, gestützt auf diese Thatsachen, veranlasst sehen, die erhaltene Verbindung als ein mit dem Dibrommesitylen von Fittig isomeres dibromirtes Trimethylbenzol zu betrachten.

Wir hoffen, dass in den Oxydationsproducten beider Verbindungen ihre chemischen wie physikalischen Unterschiede deutlicher hervortreten dürften und behalten uns Versuche in dieser Richtung vor.

Da ferner die Verbindung bei Darstellung von Monobrompseudocumol aus Theer in ziemlich grosser Menge als Nebenproduct auftritt, werden wir auch eine Methylirung derselben vornehmen und daraus ein Pentamethylbenzol darzustellen versuchen.

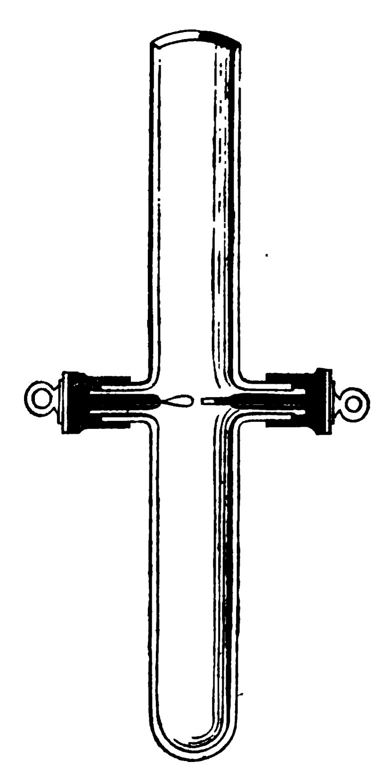
Göttingen im December 1871.

Ueber Flückiger's Wasserglasreactionen. Von W. Heintz. — Flückiger ist der Ansicht, dass die in Wasser am reichlichsten löslichen Salze der Alkalimetalle aus Wasserglaslösungen Kieselsäure abzuscheiden im Stande wären. Die Niederschläge hat Heintz untersuchen lassen und gefunden, dass nicht reine Kieselösung, sondern Alkalisilicate niedergeschlagen werden. Natronwasserglas giebt mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefällt einen Niederschlag, der Natron und Kieselsäure in dem Verhältnisse $1Na_2O:4SiO_2$ enthält. Ebenso gelang es durch eine concentrirte Lösung von Natriumnitrat einen Niederschlag zu erzeugen, der in lufttrocknem Zustande die Zusammensetzung hatte: $Na_2SiO_3 + 8H_2O$. Es wird also durch Ammoniak und durch Neutralsalze der Alkalimetalle unverändertes Wasserglas aus den Lösungen gefällt, das Wasserglas verhält sich also in dieser Beziehung ganz analog den Seifen.

(Dingler's Journal 200, 396.)

Vorlesungsversuche. Von A. W. Hofmann. — *Eudiometer mit beweglichen Funkendrähten.* Es wurde bereits darauf aufmerksam gemacht, dass man bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs durch den Funkenstrom, die Electricität von Kohle zu Kohle überspringen lassen muss, um die Zerstörung des Apparates durch die Bildung leicht schmelzbaren Phosphorplatins zu vermeiden. Das Einschmelzen von Kohlenspitzen in einem Eudiometerrohre bietet grosse Schwierigkeiten; eine höchst unangenehme Operation ist aber auch das Reinigen des Apparates, nachdem sich der Phosphor an der Kohle und an den Glaswänden des Rohres angesetzt hat. Diese Schwierigkeiten sind alsbald beseitigt, wenn man in einer Entfernung von 5—6 Cm. von der Wölbung des Eudiometers zwei kurze enge Ansatzröhren anschmilzt, welche rechtwinklich zur Achse der Röhre einander gegenüber stehen, wie das der eingedruckte Holzschnitt zeigt, welcher den Apparat in ⅓ der natürlichen Grösse darstellt. An den Enden dieser Röhrchen sind kleine Stahlkappen aufgekittet, auf welche Schlussschrauben von

Stahl mit Hülfe von Lederscheiben luftdicht aufpassen. Diese Schlussschrauben endigen nach innen in Stiften, welche den Raum der Ansatzröhrchen möglichst erfüllen, und diese Stifte tragen schliesslich starke, in das Eudiometer hineinragende Platindrähte; die Köpfe der Schrauben sind mit Oesen versehen, in welche die Leitungsdrähte der Inductionsmaschine eingehängt werden. Will man den Phosphorwasserstoff zerlegen, so werden die aus Gaskohle geschliffenen Kohlenpole mittelst feinen Platindrahts an die dicken Platindrähte befestigt, die Schrauben in die Kappen der Ansatzröhrchen eingeschraubt und die U-Röhre mit Quecksilber gefüllt. Indem man das Metall ein- oder zweimal unten ausfliessen lässt, gelingt es leicht, Spuren von Luft, welche zwischen den Eisenstiften und den Glasröhrchen zurückgehalten worden sind, zu entfernen. *Volumverdoppelung der Kohlensäure bei ihrem Uebergang in Kohlenoxyd durch Aufnahme von Kohle.* Mit Hülfe des erwähnten Apparates gelingt es, ohne alle Schwierigkeit in folgender Art Kohlensäure zu zerlegen: 1 Vol. CO_2 + C = 2 Vol. CO. Es wurde zunächst versucht, die Umbildung durch das Ueberspringen des Funkens zwischen den Gaskohlespitzen zu bewerkstelligen: und in der That erfolgte auch alsbald eine sehr beträchtliche Ausdehnung des Gases; allein der Versuch kommt bei Anwendung so harter Kohle nur langsam zum Schluss, indem sich die Verbrennung mehr und mehr verzögert. Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man eine weichere, leichter verbrennliche Kohle für die Umwandlung der Kohlensäure wählt. Man wendet daher ein Gemenge von Holzkohle und Zuckerkohle an. Die an den Eisenstiften ansitzenden Platindrähte werden zu Oesen umgebogen, welche man in einen steifen Brei von gepulverter Holzkohle mit Zuckersyrup eintaucht. An den Platinösen bleiben kleine Massen von Kohlen hängen, welche man vor dem Einschieben in das Eudiometer stark ausglüht und unter Quecksilber abkühlt. Interessant ist es, der Verbrennung dieser losen Kohle bei dem Ueberspringen der Funken zu folgen. Nach etwa 5—6 Minuten ist die Umwandlung von 20 Cc. Kohlensäure in 40 Cc. Kohlenoxyd vollendet, welches man nunmehr in den offnen Schenkel der U-Röhre überführt und durch die Verbrennung erkennt. Die Zeit kann noch wesentlich gekürzt werden, wenn man das Gas durch Aufstauung einer Quecksilberdrucksäule in dem offnen Schenkel zusammendrücken, alsdann aber durch Abziehen von Quecksilber sich wieder ausdehnen lässt und durch Wiedereingiessen von Neuem verdichtet. Durch diese Reihenfolge von Operationen wird das Gas gleichmässig gemischt und die Zersetzung beschleunigt. Für das Gelingen des Versuchs ist es nothwendig, dass sich die Kohlekügelchen nahezu berühren. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass man für jeden Versuch neue Kohlepole in Anwendung bringen muss. Ganz besonders lehrreich gestaltet sich der Versuch, wenn man, statt von der Kohlensäure,



von dem Sauerstoff ausgeht. Das Eudiometer ist mit Sauerstoff gefüllt. Durch einen einzigen überspringenden Funken wird die Kohle entzündet und brennt fort, bis sich der Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt hat. Damit keine allzugrosse Temperaturerhöhung eintrete, ist es zweckmässig, das Gasvolum während der Verbrennung auszudehnen, was leicht durch Abfliessenlassen von Quecksilber geschehen kann. Sobald die Kohle erloschen ist, der das Quecksilber in beiden Schenkeln durch Eingiessen wieder ins Niveau gebracht. Es zeigt sich, dass das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs beim Uebergang in Kohlensäure unverändert geblieben ist. Nun wird der Funkenstrom von Neuem in Bewegung gesetzt, und der Versuch in der bereits beschriebenen Weise zu Ende geführt. Der Funke springt in dem bei 100° beobachteten *Schwefelkohlenstoffgase* zwischen den Kohlepolen über, ohne dass die geringste Volumveränderung des Gases wahrnehmbar wäre. Eine dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung wird also auch unter diesen Bedingungen nicht gebildet.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 243.)

Isodicyansäure-Aether, Verbindungen, welche zwischen den Cyansäure- und den Cyanursäure-Aethern in der Mitte liegen. Von A. W. Hofmann. — Verf. hat früher eine seltsame Umbildung des Phenylcyanats durch die Einwirkung des Triäthylphosphins beobachtet. Das flüssige Phenylcyanat geht bei der Berührung mit einem Tropfen Phosphorbase in eine starre krystallinische Verbindung über, von gleicher Zusammensetzung wie das Cyanat. Verf. hatte diesen Körper als Phenylcyanat angesprochen. Die Darstellung einer grösseren Menge dieser schön krystallisirten Verbindung aus dem mittlerweile leicht erreichbar gewordenen Phenylcyanat machte es möglich, dieselbe mit den ebenfalls mittlerweile auf anderen Wegen gewonnenen Phenylcyanuraten sorgfältig zu vergleichen, und es hatte sich hierbei ergeben, dass die aus dem Phenylcyanat entstandene Verbindung, sowohl von dem unter den Zersetzungsproducten des Triphenylmelamins auftretenden Phenylcyanurat, als auch von dem durch die Einwirkung des Cyanchlorids auf das Phenol gebildeten Phenylisocyanurat veschieden ist. Phenylcyanurat Schmelzp. 260°, Phenylisocyanurat 224°, aus Phenylcyanat entstandene Verbindung 175°.

Der Versuch, die Dampfdichte der aus Phenylcyanat entstehenden Verbindung zu nehmen, scheiterte. Sie ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Bei der Destillation, welche kaum einer sehr hohen Temperatur bedarf, verwandelt sich der starre Körper wieder in flüssiges Phenylcyanat. Bei dieser Gelegenheit wurde ein eigenthümliches Verhalten des bei dem Versuche überdestillirten Cyanats beobachtet. Nach Verlauf von 24 Stunden war dieses Cyanat wieder in die starre Verbindung übergegangen und zwar so vollständig, dass nicht einmal der heftige Geruch des flüssigen Körpers mehr wahrzunehmen war. Der Verf. schrieb diese Wirkung der Gegenwart unzersetzt übergegangener Substanz in dem Destillate zu, und versuchte desshalb Cyanat, welches sich Monate lang unverändert flüssig erhalten hatte, durch Einwerfen einiger Krystalle der Verbindung zu polymesiriren. Der Erfolg war keineswegs der erwartete, obwohl die Gegenwart der Krystalle die Erstarrung einzuleiten schien, so war doch selbst nach wochenlanger Berührung noch immer ein Theil des flüssigen Cyanats unverändert geblieben. *Diphenylallophansäure-Aethyläther.* Schon bei der Reinigung zum Zweck der Analyse hatte es sich herausgestellt, dass zur Lösung des Phenylcyanats nur Aether verwendet werden kann. Alle anderen Lösungsmittel, zumal die Alkohole, verändern die Verbindung. Auch in Aether löst sie sich nur äusserst wenig und erst nach längerem Kochen. Durch Abkühlen und Verdampfen der Lösung erhält man sehr dünne irisirende Blättchen, welche den Körper im Zustande der Reinheit darstellen. Versucht man die Krystalle in Alkohol zu lösen, so bleibt, wie gross der Ueberschuss des angewendeten Alkohols auch sei, ein Theil der Krystalle

Stunden lang in der siedenden Flüssigkeit ungelöst. Plötzlich aber wird die Flüssigkeit klar; lässt man nunmehr erkalten, so scheiden sich feine Nadeln aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Die Krystalle sind schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. Unterscheiden sie sich von dem ursprünglichen Körper bereits durch Form und Löslichkeit in Alkohol, so ist auch der niedrige Schmelzpunct (98°) ein Beweis, dass eine wesentliche Veränderung eingetreten ist. Die Analyse der Krystalle führt zu der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_3$, welche sich aus 2 Mol. Phenylcyanat und 1 Mol. Aethylalkohol zusammensetzt. Man darf also wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das polymere Cyanat in der That ein Dicyanat ist, und dass die neue Verbindung einfach dadurch entsteht, dass das Molecul des Dicyanats ein Molecul Alkohol bindet. $C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_2H_6O = C_{16}H_{16}N_2O_3$ Das Dicyanat würde sich also ganz ähnlich verhalten wie das unpolymerisirte Cyanat, welches ebenfalls 1 Mol. Alkohol zu binden im Stande ist, um seinerseits ein Urethan zu bilden. Ueber die Natur der Alkoholverbindung des Dicyanats dürfte kaum ein Zweifel walten. Wie immer man sich die Elemente in derselben gruppirt denken mag, es ist klar, dass dieselbe zu dem ursprünglichen flüssigen Cyanat in derselben Beziehung steht, wie der von Liebig und Wöhler entdeckte allophansaure Aethyläther zur Cyansäure. CHNO Cyansäure. $C_3H_7NO_2 = CHNO,C_2H_6O$ Urethan. $C_2H_2N_2O_2 = 2CHNO$ 2 Mol. Cyansäure oder 1 Mol. Dicyanatsäure. $C_4H_8N_2O_3 = 2CHNO,C_2H_6O$. Allophansäure-Aethyläther. $C(C_6H_5)NO$ Phenylcyanat. $C_3H_6(C_6H_5)NO_2 = C(C_6H_5)NO,C_2H_6O$ Phenylurethan. $C_2(C_6H_5)_2N_2O_2 = 2[C(C_6H_5)NO]$ Phenyldicyanat. $C_4H_6(C_6H_5)_2N_2O_3 = 2[C(C_6H_5)NO],C_2H_6O$ Diphenylallophansäure-Aethyläther. Bei der Destillation spaltet sich der Diphenylallophansäure-Aethyläther in seine näherenBestandtheile, Alkohol und Phenyldicyanat, welches fast vollständig in einfaches Cyanat übergeht.

Diphenylallophansäure-Methyläther. Schöne schwerlösliche Krystallnadeln, die leicht rein darzustellen sind. Man erhält siedurch Auflösen des Dicyanats in Methylalkohol und Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunct der Verbindung ist bemerkenswerth. Derselbe liegt bei 231°, also um nicht weniger als 133° höher als der der Aethylverbindung. *Diphenylallophansäure-Amyläther.* Die Verbindung wird durch Auflösen von Dicyanat in Amylalkohol erhalten. Farblose, geruchlose, in Wasser unlösliche, in Aether und in Alkohol leicht lösliche Krystalle, Schmelzpunct 58°. Die Verbindung bleibt oft lange flüssig. *Geschwefelter Diphenylallophansäure-Amyläther.* Bei 100° wirken Phenyldicyanat und Amylmercaptan nicht auf einander ein, auch nicht bei 120°; allein durch mehrstündige Digestion bei 160° löst sich das Dicyanat in dem Mercaptan zu einer zähen Flüssigkeit auf, welche nach und nach zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt stellt die neue Verbindung lange biegsame geruchlose Nadeln dar, welche schon bei 70° schmelzen. In Wasser ist der Körper unlöslich. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_2S = 2[C(C_6H_5)NO],C_5H_{12}S$.

Einwirkung des Phnols auf das Phenyldicyanat. Zur Vervollständigung dieser Beobachtungen wurde versucht, auch den Phenyläther des Dicyanats zu bereiten. Bei 100° wirken beide Verbindungen nicht auf einander ein; sie verlief aber nicht in dem erwarteten Sinne. In einem ersten Versuche wurde gerade so verfahren wie bei der Darstellung der Methyl-, Aethyl- und Amylverbindung. Es wurde das Dicyanat mit einem Ueberschusse von Phenol in ätherischer Lösung gekocht. Nach Verlauf einiger Stunden waren schöne Nadeln entstanden, schwerlöslich in Wasser, in Berührung mit siedendem Wasser schmelzend, leichtlöslich in Alkohol. Schmelzpunct der trockenen Krystalle bei 122°. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle nichts anderes waren, als Phenylcarbaminsäure-Phenyläther, $CO.(C_6H_5.HN).OC_6H_5$ offenbar entstanden durch Spaltung des Dicyanats und Einigung der beiden abgespaltenen Cyanatmolecule mit Phenol, $C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2C_6H_6O = 2C_{13}H_{11}NO_2$. Der Versuch wurde

nun in der Art wiederholt, dass genau abgewogen 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Phenol, gleichfalls in ätherischer Lösung, einige Stunden lang bei 150° erhitzt wurden. Aber auch jetzt war die gesuchte Verbindung nicht gebildet worden; auch in diesem Falle war nur Phenylcarbaminsäure-Phenyläther entstanden, unter Freiwerden der einen Hälfte des Phenylcyanats, welches sich beim Oeffnen alsbald durch seinen Geruch bemerklich machte. $C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_6O = C_{13}H_{11}NO_2 + C_7H_5NO$. Verf. hatte den Phenylcarbaminsäure-Phenyläther schon früher einmal aus Phenylcyanat und Phenol dargestellt, damals aber wegen mangelnden Materials nur unvollkommen untersucht. Um jeden Zweifel zu verbannen, hat er den Körper bei dieser Gelegenheit noch ein Mal durch Behandlung von Phenylcyanat mit Phenol bereitet. Die so gebildete Verbindung besitzt natürlich genau dieselben Eigenschaften, wie die aus dem Dicyanat gewonnene. Gerade so wie das Alkoholmolecul durch Bindung von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, beziehungsweise in Urethan oder Allophansäure-Aether übergeht, so liefert das Ammoniak, unter dem Einflusse von 1 oder 2 Mol. Cyansäure, Harnstoff oder Biuret. Bestand die Polymerisirung des Cyanat in der Vereinigung von 2 Cyanatmolecülen, so musste das gebildete Dicyanat durch Bindung der Ammoniake die Bildung einer endlosen Reihe substituirter Biurete veranlassen. Dies ist nun wirklich der Fall. *Diphenylbiuret.* Uebergiesst man feingepulvertes Dicyanat mit einer Lösung von Ammoniak in Alkohol, so erfolgt die Umwandlung augenblicklich. Das neugebildete Product ist sehr schwerlöslich in Aether, unlöslich in Wasser. In Alkohol löst es sich leichter auf; aus der heiss gesättigten Lösung setzen sich wohlausgebildete Prismen mit pyramidaler Abstumpfung ab, welche bei 165° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass *Diphenylbiuret* vorliegt: $C_{14}H_{10}N_2C_2 + H_3N = C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_2(C_6N_5)_2H_3N_3O_2$. *Triphenylbiuret.* Durch längeres Erhitzen von 1 Mol. Dicyanat und 1 Mol. Anilin, auf dem Wasserbade, vereinigen sich beide Verbindungen zu einer schönen weissen Krystallmasse. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol werden Prismen mit gerader Endfläche erhalten, welche in hohem Grade dem Diphenylharnstoff gleichen, aber schon bei 147° schmelzen, während der Schmelzpunct des zuletzt genannten Körpers bei 235° liegt. Die Bildung der neuen Verbindung, welche nichts anderes als *Triphenylbiuret* ist, erfolgt nach der Gleichung $C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_6H_7N = C_{20}H_{17}N_3O_2 = C_2(C_6H_5)_3H_2N_3O_2$. Die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung wurde mehrfach und mit besonderer Sorgfalt festgestellt, da ein Triphenylbiuret bereits von H. Schiff (diese Berichte III, 651) beschrieben worden ist, der dasselbe bei einer anderen Umsetzung erhalten hat. Eine flüchtige Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen genügt um zu erkennen, dass sie ausser der Zusammensetzung nichts Gemeinschaftliches haben. Hat man das Dicyanat mit einem Ueberschuss von Anilin zum Sieden erhitzt, so zeigt es sich, dass das zunächst gebildete Triphenylbiuret noch 2 Molecüle Anilin bindet und in Diphenylharnstoff übergegangen ist. $C_{14}H_{10}N_2O_2 + 2C_6H_7N = 2C_{13}H_{12}N_2O = 2[C(C_6H_5)_2H_2N_2O]$.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 246.)

Zur Geschichte des Naphtazarins. Von A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer. — Der erste Versuch erstreckte sich auf die Modification α, (in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunct 214°) und wurden die Verhältnisse so genommen, wie sie Liebermann nach Roussin's Vorschrift angiebt. Nur das Zink wurde in noch kleinerer Menge angewandt, da, wie es Verf. schien, die Reaction in den meisten Fällen zu weit ging. Schon beim Eintragen in die 200° heisse Schwefelsäure, und beim Lösen der gezogenen Probeu in Wasser, bemerkt man die Charaktere, welche als dem Naphtazarin zugehörig, angegeben sind. In die auf 200° erhitzte Schwefelsäure wird alles Dinitronaphtalin und dann in kleinen Portionen der Zinkstaub eingetragen, worauf die Temperatur noch etwa 20 Minuten lang constant erhalten, dann aber die Substanz vom Feuer weggenommen

wird. Man trägt, wenn dieselbe erkaltet, in kochendes Wasser ein, worauf man die Flüssigkeit 48 Stunden der Ruhe überlässt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser ein wenig aus, und behandelt denselben mit ziemlich starker, wässriger Kalilauge; Alles unangegriffene Dinitronaphtalin, falls sich solches vorfindet, kann man nun durch Filtration trennen. Uebersättigt man die schön gefärbte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, so schlägt sich rohes Naphtazarin nach einiger Zeit nieder; man filtrirt ab, wäscht aus und trocknet bei 100°. Es handelt sich nun darum, ein zweites Reactionsproduct von dem gebildeten Naphtazarin zu trennen. Es ist dies der schwarze Körper, schwer-, fast unlöslich in kochendem Wasser. Er wird zwar durch Erhitzen zersetzt; dennoch kann man, wie es scheint durch Sublimation nicht alles Naphtazarin gewinnen, da, gemischt mit einer so grossen Menge unsublimirbarer Verbindung, jedenfalls auch ein Theil des Farbstoffes verkohlt. Man hat nur nöthig, dies rohe Naphtazarin mit Eisessig zu erwärmen, abzufiltriren, und, da diese Lösung nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, im Sandbad, bei einer 100° wenig übersteigenden Temperatur, abzudestilliren. So dargestellt, bildet das Naphtazarin eine krystallinische, metallisch grünglänzende Masse, welche alle die schon bekannten Farbenreactionen, als die blaue Färbung mit Ammoniak, die prachtvolle rothe Schwefelsäurelösung u. a. zeigt.

Was den so eben angeführten schwarzen Körper anbetrifft, so ist dessen Reinigung sehr schwierig. Ob es eine einzige Verbindung ist, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden. Da er beinahe unlöslieh in fast allen Reagentien ist, so war es Verf. nur möglich, durch Kochen mit Eisessig alles Naphtazarin davon zu trennen. Selbst da zeigt sich eine eigenthümliche Schwierigkeit. Macht man diese Operation in einem offenen Gefäss, so färbt die Flüssigkeit sich roth mit einem Strich ins violette. Diese Färbung könnte man leicht noch vorhandenem Naphtazarin zuschreiben; Ammoniak jedoch giebt dieser Lösuog nie eine blaue Farbe. Er scheint eine Stickstoffverbindung, ein Zwischenglied des Dinitronaphtalins und des Naphtazarins zu sein, wenigstens erhielt man bei der Verbrennung derselben etwa 6 Proc. Stickstoff. Wendet man bei der Darstellung des Farbstoffes kein Zink an, sondern lässt nur Schwefelsäure allein auf das Dinitronaphtalin wirken, so erzielt man dieselben Resultate. Persoz giebt an, dass die Reactions-Temperatur in diesem Falle viel höher liegt. Durch Versuche der Verf. wurde festgestellt, dass diese Erhöhung nicht nothwendig ist. Bei 200° vollzieht sich die Reaction eben so gut; allerdings ist dann die Zeit bis zur völligen Umwandlung etwa das Dreifache der bei dem gewöhnlichen Process angewendeten. Das so erhaltene Naphtazarin enthielt weniger von dem oben erwähnten schwarzen Körper. Verläuft die Umsetzung bei Gegenwart von Zink, so entweicht schweflige Säure, was man nach derselben, wenn die Schwefelsäuredämpfe nachgelassen haben, sehr gut erkennen kann. Bei Weglassung des Zinkes ist dies nicht der Fall. Es scheint also, als ob der Sauerstoff der beiden Nitrogruppen geradeauf nöthig wäre, um das Naphtazarin zu bilden; wird daher, wie hier durch das Zink Sauerstoff entzogen, so muss ihn die Schwefelsäure liefern, welche dann, durch diese hohe Temperatur begünstigt in schweflige Säure übergeht. Der Stickstoff müsste dann frei als Gas entweichen nach der Formel: $C_{10}H_6(NO_2)_2 = C_{10}H_4(HO_2)O_2 + N_2$. Man sieht auch bei der Erhitzung sowohl mit als ohne Zink, fortwährend Gas in kleinen Bläschen entweichen, welches möglicherweise Stickstoff ist. Untersalpetersäure oder Stickoxyd gab sich niemals zu erkennen. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 251.)

Ueber isomeres Kaliumcyanat. Von A. Bannow. — Bereits früher hat der Verf. aus dem Paracyan durch Einwirkung von Kaliumhydrat ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Salz KCNO erhalten, welches trotz der gleichen Zusammensetzung und der grössten Uebereinstimmung in fast allen Eigenschaften, doch für verschieden von den gewöhnlichen

Kaliumcyanat, besonders wegen der abweichenden Krystallisation gehalten wurde. Ein Gemenge dieses Salzes mit Kaliumcyanat entsteht u. A. beim Schmelzen von Paracyanat mit Cyankalium unter Luftzutritt. Das neue Salz scheint sich vorzugsweise in Processen zu bilden, welche bei niedriger Wärme Kaliumcyanat liefern können. Man erhält es daher auch, gemengt mit Chlorkalium, beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässerige Kalilauge. Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz krystallisirt aus Alkohol in langen dünnen Nadeln, die sich wesentlich von den undeutlichen, an Salmiakkrystalle erinnernden Formen des auf gewöhnliche Weise gewonnenen Cyanats unterscheiden. In fast allen Reactionen dagegen, sowie in der leichten Zersetzbarkeit stimmt es völlig mit dem bekannten Cyanat überein. Es wurde bisher nur eine Reaction beobachtet, welche dem Cyanat abgeht. Behandelt man die Lösung des Salzes längere Zeit mit Alkali und fällt nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat, so erhält man einen lichtbeständigen Niederschlag C_2N_3Ag: $3CNOH = H_2CO_3 + (CN)_2NH$. Obgleich bei den Kaliumsalzen die Umwandlung durch die Wärme allein nie wahrgenommen wurde, so findet dieselbe unter anderen Bedingungen doch wirklich statt. Dr. Melms beobachtete diesen Uebergang, als er Jodcyan mit Kaliumcyanat erhitzte. Während das Jodcyan unzersetzt geblieben war, hatte sich das Kaliumcyanat vollständig in das neue Salz umgelagert. Verf. hat die Reaction mit demselben Erfolge wiederholt und gefunden, dass schon eine kleine Menge Jodcyan zu dieser Umlagerung hinreichend.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 252.)

Ueber eine Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd, Von A. Pinner. — Der Verf. hat gefunden, dass das Oel welches man erhält, wenn H_2S in wässerigen Aldehyd leitet die Zusammensetzung einer Verbindung von Aldehyd und Sulfaldehyd hat, aber nicht aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt werden kann. In saurer Lösung entsteht es nicht und wird auch bekanntlich durch Säuren zersetzt.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 257.)

Ueber Biuret und verwandte Verbindungen. Von A. W. Hofmann. — 100 Th. Biuret brauchen bei 0°, 6025 Th., bei 15°, 6493 Th. Wasser zur Lösung; bei 106°, dem Siedepunct der gesättigten Lösung, erfordern 100 Th. Biuret, 222 Th. Wasser zur Lösung. Es krystallisirt in langen Nadeln.

Einwirkung des Ammoniaks auf den Allophansäure-Aethyläther. Allophansäure-Aethyläther, in geschlossener Röhre mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 100° digerirt, verwandelt sich leicht und vollständig in Biuret. $C_2H_2N_2O_2,C_2H_6O + H_3N = C_2H_2N_2O_3,H_3N + C_2H_6O$. Beim Erkalten der Röhre krystallisirt das Biuret in zolllangen, schneeweissen prächtigen Nadeln aus; die abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei der Destillation erhebliche Mengen von Alkohol. Das aus dem Allophansäure-Aether entstehende Biuret schmilzt bei 190°. Der Verf. giebt an, dass die Zersetzung des Harnstoffs durch die Wärme, die Einwirkung des Ammoniaks auf den Tribromacetylharnstoff und die Umwandlung des Allophansäure-Aethers durch Ammoniak *dasselbe* Biuret liefern. *Einwirkung des Anilins auf den Allophansäure-Aethyäther.* Wird eine Mischung beider Verbindungen längere Zeiten zum Sieden erhitzt, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einer Masse verfilzter Nadeln, welche man durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwerlöslich sind rein erhält. Der Schmelzpunct der Verbindung liegt bei 210°, sie ist diphenylirtes Biunet $C_2H_2N_2O_2,(C_6H_5)H_2N + (C_6H_5)H_2N = C_2H(C_6H_5)N_2O_2,(C_6H_5)H_2N + H_3N$. *Einwirkung des Aethylamins auf den Allophansäure-Aethyläther.* Mit einer starken wässrigen Lösung von Aethylamin auf

100° erhitzt, blieb der Allophansäure-Aethyläther unverändert; bei 160° aber fand Einwirkung statt. Der Process verlief aber nicht in ähnlichem Sinne wie beim Anilin. Die Umbildungsproducte waren Urethan, Kohlensäure und Ammoniak, offenbar entstanden durch die Einwirkung, nicht des Aethylamins, sondern des Wassers, welches 1 Mol. Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak verwandelt hatte. Mit Wasser auf 160° erhitzt, erleidet der Allophansäure-Aether genau dieselbe Metamorphose. *Einwirkung des Anilins auf das Biuret.* Die durch die Einwirkung des Anilins auf das Aethylallophanat gebildete Verbindung entsteht mit der allergrössten Leichtigkeit direct aus dem Biuret durch Behandlung mit Anilin. Erhält man eine Auflösung von Biuret in Anilin einige Zeit lang bei der Siedetemperatur der letztgenannten Verbindung, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak, und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer gefärbten Krystallmasse, welche durch Behandlung mit Salzsäure und Krystallisation aus Alkohol alsbald rein erhalten wird. Die so gewonnenen Krystalle wurden mit den aus Aethylallophanat erhaltenen durch die Analyse und die Schmelzpuncktsbestimmung identificirt. $C_2H_2N_2O_2,H_3N + 2[(C_6H_5)H_2N] = C_2H(C_6H_5)N_2O_2,(C_6H_5)H_2N + 2H_3N$. Die aus dem Aethylallophanat oder dem Biuret erzeugte diphenylirte Verbindung ist mit dem aus dem Phenyldicyanat entstehenden Diphenylbiuret isomer, nicht identisch. Schon die verschiedenen Schmelzpuncte, 210 und 165, lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel. Aber auch im übrigen Verhalten zeigen sich sehr wesentliche Abweichungen. Das aus dem Biuret direct entstehende Product, welches zur Unterscheidung von dem schon früher beschriebenen, aus dem Phenyldicyanat gebildeten Körper als αDiphenylbiuret bezeichnet werden mag, ist, wie bereits bemerkt, sehr schwer löslich in Alkohol, während das βDiphenylbiuret sich mit Leichtigkeit in dem genannten Lösungsmittel auflöst. Es war von einigem Interesse Aufschluss über die Atomlagerung in diesen beiden isomeren Moleculen anzustreben. Wenn man erwägt, dass die Componenten des Biurets zunächst 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Ammoniak sind, so sind zwei Isomere denkbar, je nachdem wir entweder die beiden Phenylgruppen an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure, oder aber eine Phenylgruppe an die Stelle des Wasserstoffs in der Cyansäure und die zweite an die des Wasserstoffs im Ammoniak einschieben. Biuret $CHNO,CHNO,H_3N$, αDiphenylbiuret $CHNO,C(C_6H_5)NO,(C_6H_5)H_2N$, βDiphenylbiuret $C(C_6H_5)NO,C(C_6H_5)NO,H_3N$. Es war einige Aussicht vorhanden, diese verschiedene Structur der beiden Isomeren durch die Einwirkung des Ammoniaks feststellen zu können. Verf. dachte die αVarietät würde normalen Harnstoff, Monophenylharnstoff und Anilin liefern, während die βVarietät in Monophenylharnstoff und Ammoniak zerfallen würde. Leider gehen aber beide Molecule erst bei so hoher Temperatur auseinander, dass sich unter Mitwirkung der Elemente des Wassers alsbald nur die letzten Zersetzungsproducte, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin in den Digestionsröhren vorfanden. Ebensowenig konnte durch die Behandlung mit Anilin die verschiedene Constitution beider enthüllt werden. Längere Zeit mit einem Ueberschusse von Anilin erhitzt, verwandelten sich beide unter Ammoniakentwicklung in Diphenylharnstoff. Zu glücklicheren Ergebnissen führte die Behandlung beider Substanzen mit Säuren. Als ein Strom trockner Salzsäure über dieselben geleitet wurde, enstand bei dem αDiphenylbiuret Phenylcyanat und Anilin in reichlicher Menge. Die Cyansäure hatte Verf. in der Form von Cyanursäure aufzufinden gehofft; diese liess sich indessen nicht nachweisen, und er vermuthet jetzt, dass sie mit Salzsäure vereinigt in Gestalt der merkwürdigen von W ö h l e r entdeckten Verbindung von Cyansäure und Salzsäure entwichen war. Als Zersetzungsproducte des βDiphenylbiurets wurden in der That nur Phenylcyanat und Ammoniak aufgefunden, ganz wie es mit der oben entwickelten Auffassung übereinstimmt.

Für die beschriebenen Versuche wurde das Biuret in etwas grösserer Menge bereitet. Eine Hauptschwierigkeit, auf welche man bei dieser Darstel-

ung stösst, ist die, dass es niemals gelingt, die ganze Menge Harnstoff in Biuret überzuführen. Eine grössere Menge Harnsoff bleibt unzersetzt, ein anderer Antheil geht in Cyanursäure über. *Einwirkung der Wärme auf den Harnstoff in Gegenwart von Amylalkohol.* Erhitzt man eine Mischung von etwa 1 Th. Harnstoff und 2 Th. Amylalkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Beim Erkalten, nach Verlauf einiger Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einer prachtvollen Krystallmasse. Diese Krystalle sind kein Harnstoff mehr, sie sind aber auch kein Biuret. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, löslich gleichfalls in Alkohol, lässt sich der krystallinische Körper schnell und leicht im Zustande der Reinheit erhalten. Bei der Krystallisation aus heissem Wasser setzt er sich in weissen Schuppen ab, die sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer schillernden Haut vereinigen. Mit den Wasserdämpfen geht er reichlich über. Er schmilzt bei 162° und zerlegt sich beim stärkeren Erhitzen in Cyansäure und Amylalkohol. Eigenschaften sowohl, als die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung charakterisiren diese durch die Einwirkung des Amylalkohols auf den Harnstoff gebildete Verbindung als den schon vor vielen Jahren von Schlieper (Ann. Chem. Pharm. 59, 23) bei der Behandlung des Amylalkohols mit Cyansäure erhaltenen *Allophansäure-Amyläther.* $2CHNO,C_5H_{12}O$, dessen Bildung unter diesen Umständen keiner besonderen Erläuterung bedarf. Die Mutterlauge des Allophansäure-Amyläthers enthält ausser Harnstoff noch eine in fettglänzenden Krystallen anschiessende Verbindung, welche weit schmelzbarer ist. Diese Krystalle schmelzen bei 60° und lassen sich unschwer als das von Medlock (Ann. Chem. Pharm. 71, 104) durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Amylchlorocarbonat dargestellte *Amylurethan* $CHNO,C_5H_{12}O$ erkennen, dessen Bildung ebenso verständich ist. Erhitzt man eine Mischung von 1 Mol. Amylallophanat und 1 Mol. Amylalkohol einige Stunden lang in geschlossener Röhre auf 160—180°, so zeigt sich beim Oeffnen der Röhre der Inhalt derselben in Amylurethan verwandelt. In der Aethylreihe vollendet sich die Reaction, offenbar der niedrigen Temperatur halber, bei welcher man arbeiten muss, viel weniger leicht. Als eine Mischung von Harnstoff und Aethylalkohol 36 Stunden lang im Ballon mit Rückflusskühler erhitzt worden war, hatte sich kein Allophansäureäther gebildet, wohl aber eine nicht unerhebliche Menge Urethan, welches durch seine Löslichkeit in Aether, durch seine Krystallisation und durch seinen Schmelzpunct (52°) identificirt wurde. Reines aus Chlorkohlensäure bereitetes Urethan nimmt begierig Cyansäure auf und liefert Allophanat. Umgekehrt wird fertig gebildetes Allophanat, längere Zeit mit Aethylalkohol bei 160° digerirt, wieder vollständig in Urethan zurückgeführt. Ist der Digestionsprocess unterbrochen worden, ehe sich alles Allophanat umgesetzt hat, so lassen sich beide Verbindungen mit Leichtigkeit durch Aether von einander trennen, in welchem das Urethan leicht löslich, das Allophanat unlöslich ist.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 262.)

Ueber die Atomgewichte von Kobalt und Nickel. Von Richard H. Lee. — Der Verf. bediente sich zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kobalts zweier Methoden. Er stellte die Kobalticyanide von Strychnin und Brucin durch Wechselzersetzung zwischen Kobalticyanbaryum und den schwefelsauren Salzen der Alkaloïde dar und bestimmte in diesen das Kobalt durch Glühen erst an der Luft, dann im Wasserstoff. Die gut krystallisirenden Salze hatten die Zusammensetzung: $Co_2Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6 + 8H_2O$ und $Co_2Cy_{12}(C_{23}H_{26}N_2O_4)_6H_6 + 20H_2O$. Sechs Analysen des Strychninsalzes ergaben das Atomgewicht des Kobalts zwischen 58,76 und 59,36 [1])

---

1) Es ist gewiss nicht zu erwarten, dass eine Atomgewichtsbestimmung mit einem Strychninsalz, welches nur 4,5 Proc. Kobalt enthält, bei Anwendung von

im Mittel = 59,05; sechs Analysen des Brucinsalzes ergaben es zwischen 58,76 und 59,41 im Mittel = 59,15. Ausserdem wurden 6 Bestimmungen durch Glühen von Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom gemacht und das Atomgewicht zwischen 59,05 und 59,11 im Mittel = 59,09 gefunden. — Zur Bestimmung des Atomgewichtes vom Nickel bediente sich der Verf. derselben Methode. Er stellte die Doppelcyanüre von Nickel mit Strychnin und Brucin dar; diese bildeten sehr hellgelbe in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln und hatten die Zusammensetzung $Ni_3Cy_{12}(C_{23}H_{26}N_2O_4)_6H_6 + 10H_2O$ und $Ni_3Cy_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6 + 8H_2O$. Sechs Analysen des Baryumsalzes ergaben das Atomgewicht des Nickels zwischen 57,79 und 58,20 im Mittel = 57,98, sechs Analysen des Strychninsalzes zwischen 57,72 und 58,21 im Mittel = 58,04.

Ueber Maulbeerblätter aus Turkestan. Von Dr. E. Reichenbach. — In fünf Sorten Maulbeerblättern aus Turkestan fand Verf. 3,38 bis 4,05 Proc., im Mittel 3,73 Proc. Stickstoff, also noch mehr als die vom Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. 3, 634) untersuchten japanesischen und chineschen Blätter enthielten, deren Stickstoffgehalt 3,29 und 3,13 Procent betrug. (Ann. Chem. Pharm. 158, 92.)

Ueber arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Von Jakob Myers. — Arsenhaltige Schwefelsäure entwickelt aus käuflichem Schwefeleisen, und auch aus reinem Schwefeleisen, welchem etwas arsenfreies Zink zugesetzt ist, neben Schwefelwasserstoff Arsenwasserstoff. Es kommt dies daher, dass Arsenwasserstoff nicht einzig allein durch Einwirkung von nascirenden Wasserstoff auf arsenige Säure entsteht, dass vielmehr auch frisch gefälltes Schwefelarsen durch nascirenden Wasserstoff reducirt wird. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist diese Beobachtung zu berücksichtigen. — Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, welche bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen, zersetzen sich bei höherer Temperatur, z. B. beim Siedepunct des Quecksilbers, nach der Gleichung

$$3H_2S + 2AsH_3 = As_2S_3 + 6H_2.$$

(Ann. Chem. Pharm. 159, 127.)

Ueber die Spectra des Schwefels. Von G. Salet. — Der Verf. hat zwei Spectra des Schwefels genauer studirt, das electrische Spectrum und das in der Wasserstoffflamme. Zur Herstellung des ersteren wurde der Schwefel in eine der Plücker'schen ähnliche Röhre, aber ohne Metallelectroden eingeschlossen. Jedes Ende der Röhre wird mit einer Messingscheide umgeben, welche man mit Hülfe einer Lampe erhitzt, um den Schwefel zu verflüchtigen. Will man die Electricität hindurchgehen lassen, so verbindet man jede Scheide mit den Polen einer Inductionsmaschine oder einer Holtz'schen Electrisirmaschine und die Röhre leuchtet ebenso intensiv, als ob die Electroden sich im Inneren befänden. Vorher waren die Röhren luftleer gemacht und während dem eine grosse Menge Schwefel durch Destillation verflüchtigt. — Das Spectrum in der Wasserstoffflamme wurde so hergestellt, dass eine Spuren von schwefliger Säure enthaltende Wasserstoffflamme gegen eine Schicht vertical herabfallenden Wassers gedrückt wurde, wodurch sich dann eine sehr schöne blaue Flamme bildet. Der Verf. hat die Wellenlängen der Mitte jedes Streifens in diesen beiden Spectren bestimmt. Hinsichtlich der Zahlen verweisen wir auf die Original-Abhandlung. (Compt. rend. 73, 559.)

---

nur 0,14—0,45 Grm. Salz zu jeder Analyse, schärfere Resultate giebt, aber es ist gewiss unstatthaft von so variirenden Ergebnissen das Mittel zu nehmen und nach den classischen Arbeiten von Stas solche Versuche als Atomgewichts-Bestimmungen zu bezeichnen. F.

Ueber die Spectra des Kohlenstoffs, Bors, Siliciums, Titans und Zirkoniums. Von L. Troost und P. Hautefeuille. — Die Verf. haben durch Fluorbor, Fluorsilicium und die Dämpfe der Chloride von Kohlenstoff, Bor, Silicium, Titan und Zirkonium den Inductionsfunken gehen lassen, die verschiedenen Spectra verglichen und das ihnen Gemeinsame, welches dem Chlor zukommt, eliminirt, um zu untersuchen, ob sich durch das vergleichende Studium der Spectra nicht hinsichtlich der relativen Intensitäten der Strahlen und ihrer verschiedenen Brechbarkeit ähnliche Analogieen wie hinsichtlich der anderen Eigenschaften dieser Elemente zeigen würden. In Betreff der Einzelheiten verweisen wir auf die Originalarbeit und geben hier nur die Schlussfolgerungen, welche die Verf. aus diesen Versuchen ziehen:

1. Beim Uebergang vom Kohlenstoff zum Zirkonium d. h. von den Metalloiden zu den Metallen begegnet man Strahlen, deren Brechbarkeit immer stärker wird. Die Spectra hören auf an der violetten Seite bei den Theilstrichen 105 für Kohlenstoff, 115 für Bor, 120 für Silicium, 135 für Titan und 135 für Zirkon. Uebrigens fangen sie nahezu an derselben Stelle an der Seite der rothen Strahlen an.

2. Jedes der Spectra zeigt 3 Maxima der Lichtintensität, gebildet von Gruppen glänzender Streifen, welche das Spectroskop der Verf. nicht immer gut trennen konnte.

3. Beim Uebergang vom Kohlenstoff zum Zirkon gehen die drei Maxima mehr und mehr nach dem Violett hin, das am wenigsten brechbare Maximum ist das des Kohlenstoffs, in der Mitte zwischen D und E, im Spectrum des Bors correspondirt es mit der Linie E, in dem des Siliciums liegt es zwischen E und F, in dem des Titans zwischen F und G, nahe bei F, in dem des Zirkoniums endlich in dem Raum zwischen H und L.

(Compt. rend. 73, 620.)

Ueber die Spectra des Schwefels, Selens und Tellurs. Von A. Ditte. — Der Verf. hat von demselben Gesichtspuncte aus, wie Troost und Hautefeuille in der vorstehenden Abhandlung, ein vergleichendes Studium der Spectra dieser drei Elemente vorgenommen und gelangt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Spectra dehnen sich mehr und mehr aus, wenn man vom Schwefel zum Tellur übergeht, einerseits vermehren sich die ultravioletten Strahlen je mehr der Körper sich den Metallen nähert (die Grenze der sichtbaren Strahlen liegt beim Schwefel beim Theilstrich 120, beim Selen bei 125 und beim Tellur bei 146), andererseits zeigt sich dieselbe Erscheinung, wenn auch weniger ausgeprägt auch nach der anderen Seite hin, die Spectra fangen alle drei im Orangeroth an einander ziemlich nahen Stellen an.

2. Alle drei Spectra zeigen 2 Lichtmaxima von denen das eine stärker als das andere ist. Jedes derselben wird von zwei durch einen dunklen Strich getrennte Strahlen oder Streifen gebildet.

3. Beim Uebergang vom Schwefel nach dem Tellur rücken die Maxima gegen das Violett vor. Beim Schwefel liegen die glänzendsten Strahlen bei den Theilstrichen 58—59, beim Selen bei 67—68 und beim Tellur bei 104—105 und die zweiten, nächst glänzendsten bei 34—35, 40—41 und 74—75. (Compt. rend. 73, 622.)

Ueber die Spectra des Selens und Tellurs. Von G. Salet. — Der Verf. hat ebenso wie vom Schwefel (S. 462) jetzt auch die Spectra von Selen und Tellur genauer studirt und zwar sowohl die electrischen Spectra als auch die Verbrennungsspectra. (Compt. rend. 73, 742.)

Ueber die Spectra der Elemente der Stickstoffgruppe und der Chlorgruppe. Von A. Ditte. — Zum vergleichenden Studium der Spectra von Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn [1]) liess der Verf. den Funken eines Inductionsapparates durch die Dämpfe ihrer Chloride schlagen und eliminirte darauf die gemeinsamen, dem Chlor angehörigen Strahlen. Zur Beobachtung des Stickstoffspectrums liess er denselben Funken durch das reine Gas unter Atmosphärendruck schlagen. Die Vergleichung der verschiedenen Spectra ergab Folgendes:

1. Die Spetra dehnen sich mehr und mehr aus, wenn man vom Stickstoff zum Zinn übergeht, sie fangen bei sehr benachbarten Puncten im Orange an, aber die brechbarsten Strahlen (Theilstrich 116 für N, gegen 127 für P und As, gegen 138 für Antimon und Zinn) erstrecken sich mehr und mehr nach der Seite des Violett, je mehr sich das Element in seinen Eigenschaften den Metalleu nähert.

2. Jedes der Spectra hat drei Maxima der Lichtintensität, bewirkt durch sehr glänzende, von einander durch dunkle oder sehr lichtschwache Zwischenräume getrennte Strahlen.

3. Diese drei Maxima rücken vom Stickstoff bis zum Zinn immer weiter nach dem Violett vor. Das am wenigsten brechbare bewegt sich auch am wenigsten, vom Theilstrich 27 im Orange für den Stickstoff nach 35—37 im Gelb für das Zinn; das am stärksten brechbare dagegen rückt stark vor, vom Theilstrich 76—78 im Indigo für Stickstoff nach 113—115 ziemlich weit im Ultraviolett für das erstere, aber nicht so stark als das Letztere, von 56—58 im Blau für Stickstoff nach 80—84 an der äussersten Grenze des Violett für Zinn.

Gruppe des Chlors. Zur Herstellung der Spectra liess der Verf. den Funken durch die Dämpfe von Arsenbromür, Chlorjod und Brom schlagen und eleminirte die Strahlen des Arsens und Chlors. Das Spectrum des letzteren haben alle früheren mit den Chloriden vorgenommenen Beobachtungen ergeben. Der Vergleich ergab Folgendes:

1. Vom Chlor nach dem Jod hin dehnen sich die Spectra mehr und mehr nach dem Ultraviolett aus, aber weniger auffällig als bei den andern untersuchten Gruppen; nach der Seite des Roth hin dagegen scheinen sie etwas abzunehmen.

2. Jedes Spectrum zeigt zwei Lichtmaxima, begleitet von weniger intensiven, aber noch glänzenden Bändern, welche die eigentliche glänzende Region des Spectrums begrenzen.

3. Die Maxima nähern sich einander und der glänzende Theil des Spectrums nimmt an Ausdehnung ab, wenn man vom Chlor nach dem Jod übergeht. Er erstreckt sich beim Chlor vom 42—60, beim Brom von 61—75 und beim Jod von 92—105). Ausserdem werden die beim Chlor sehr scharfen Linien, beim Brom viel breiter und beim Jod sehen sie aus wie sehr breite und verwischte Bänder.

4. Wenn man vom Chlor zum Jod übergeht rücken die Maxima nach dem Ultraviolett vor und nehmen den leuchtenden Theil des Spectrum mit sich. Während beim Chlor dieser das ganze Grün umfasst, nimmt er beim Brom die zweite Hälfte des Blau und die erste des Indigo ein und beim Jod liegt er ganz im Ultraviolett.

Fluor. Wenn man den Funken durch Fluorsilicium schlagen lässt und aus dem Spectrum alles dem Silicium Angehörige eliminirt, erhält man das Spectrum des Fluors. Es erstreckt sich vom Theilstrich 20—114 und enthält zwei sehr scharfe Maxima, von denen das eine durch eine im Orange zwischen C und D liegende Doppellinie und das andere durch eine sehr schöne grüne, zur Rechten und sehr nahe bei F liegende Doppellinie charakterisirt ist. Alle anderen Linien oder Bänder sind sehr lichtschwach. Das Spectrum zeigt nicht mehr die für die Körper der Chlorgruppe charak-

1) Gehört denn das Zinn zu dieser Gruppe von Körpern? F.

teristische glänzende Region und ausserdem sind die Maxima sehr weit von einander entfernt. Danach scheint das Fluor nicht in die Gruppe der Halogene zu gehören. (Compt. rend. 73, 738.)

Ueber die Nitrirung des Chloroforms. Von Edmund J. Mills. 16 Vol. rother rauchender Salpetersäure wurden mit 7 Vol. Chloroform in Röhren eingeschlossen, 120 Stunden auf 90—100° erhitzt. Es ist am besten, wenn die Röhren in einem Winkel von ungefähr 30° mit dem Boden des Bades liegen, weil bei horizontaler Lage ein Theil der gebildeten Nitroverbindung wieder zerstört zu werden scheint und bei verticaler die Reaction ausserordentlich langsam stattfindet. Die Röhren wurden mit Hülfe einer Flamme geöffnet, der Inhalt in Wasser geschüttet und das Oel gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Es bestand zum grössten Theil aus unverändertem Chloroform, aber gegen Ende der Destillation ging eine sehr kleine Menge von Flüssigkeit über, die durch Geruch, Siedepunct und Analyse leicht als Chlorpikrin erkannt werden konnte. Sie siedete bei 110°,5 (corr.) während Chlorpikrin aus Pikrinsäure in demselben Apparate bei 111°,6 (corr.) siedete. Die bei der Reaction gebildeten gasförmigen Producte waren Chlor und Kohlensäure.

Wenn Chloroform mit reiner von Untersalpetersäure freier Salpetersäure in derselben Weise behandelt wird, wird es viel schwieriger angegriffen und es ist sehr zweifelhaft, ob sich dann überhaupt Chlorpikrin bildet. Demnach scheint die Untersalpetersäure das nitrirende Agens zu sein. (Chem. Soc. J. [2] 9, 641.)

Ueber Chlor- und Jodsilberreduction durch Wasserstoffgas. Von A. Vogel. — Die Reduction von Chlorsilber durch Wasserstoff ist ein sehr instructiver Vorlesungsversuch, weil sie schon in einer zur Spitze ausgezogenen Röhre aus böhmischem Glase mit Hülfe eines einfachen Gasbrenners ausgeführt werden kann. Wendet man statt des Wasserstoffs Leuchtgas an, so kann man zugleich durch die Abscheidung von Salmiak an den kälteren Theilen der Röhren das Vorkommen von Ammoniak im Leuchtgase nachweisen. Das Jodsilber wird bei der Temperatur des Gasbrenners noch nicht durch Wasserstoff reducirt, sogar im Gebläsefeuer ist die Reduction eine sehr unvollständige und erst nach längerer Anwendung von Weissglühhitze und Ueberleiten von Wasserstoff bemerkt man einzelne Fragmente von metallischem Silber in der geschmolzenen Jodsilbermasse. (N. Rep. f. Pharm. 20, 385.)

Beiträge zur Geschichte der Chloride des Phosphors. Von T. E. Thorpe. — Der Verf. hat versucht chlorärmere Oxychloride aus dem Phosphoroxychlorid durch Erhitzen mit Zinkfeile in zugeschmolzenen Röhren zu erhalten, ähnlich wie Roscoe aus dem Vanadinoxychlorid $VOCl_3$ das Oxychlorid $V_2O_2Cl_4$. Die Reaction verlief indess in anderer Weise, das Oxychlorid verlor Sauerstoff aber kein Chlor und ging theilweise in Phosphorchlorür über. – Das *Phosphorsulfochlorid* $PSCl_3$ erhält man nach den Versuchen des Verfs. am leichtesten durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol. P_2S_5 und 3 Mol. PCl_5 in zugeschmolzenen Röhren auf ungefähr 150°. Die Vereinigung findet in wenigen Minuten statt und der ganze Röhreninhalt wird in farbloses Sulfochlorid (Siedep. 126° unter 770 Mill. Druck) verwandelt. (Chem. News 24, 135.)

Ueber eine neue Methode der Zinkbestimmung. Von Hugo Tamm. — Der Verf. übersättigt die Zinklösung mit Ammoniak, so dass alles Zink gelöst ist, fügt dann so viel Salzsäure hinzu, dass die Lösung

mit Lakmuspapier schwach sauer reagirt und fällt jetzt mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium. Es entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag, der wenn die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden erhitzt wird, dicht wird, sich rasch absetzt und leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden kann. Nach dem Trocknen bei 100° hat er die Zusammensetzung PO_4ZnNH_4. Beim Glühen geht er in pyrophosphorsaures Zink $P_2O_7Zn_2$ über, aber dabei findet immer Verlust von Zink statt. Man muss deshalb das Zink aus dem bei 100° getrockneten Niederschlag berechnen. Die Fällung des Zinks ist vollständig, wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natrium sich nicht mehr trübt, aber es ist gut, gleich von Anfang an so viel phosphorsaures Natrium zuzusetzen, dass die Flüssigkeit mit Lackmuspapier schwach alkalische Reaction zeigt und die Flüssigkeit nach der Fällung 10—12 Stunden an einem warmen Ort stehen zu lassen. Der Niederschlag ist übrigens nicht absolut unlöslich in Wasser und in dem Filtrat lassen sich mit Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff fast immer noch Spuren von Zink nachweisen, die Quantität desselben beträgt aber nie mehr als 1/300 der ganzen Menge. (Chem. News 24, 148.)

Bildung der secundären Monamine durch Einwirkung der Basen $C_nH_{2n-7}H_2N$ auf salzsaures Naphtylamin. Von Ch. Girard und G. Vogt. — *Einwirkung von Anilin auf salzsaures Naphtylamin.* Bei 36stündigem Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Anilin in verschlossenen Gefässen auf 280° verläuft die Reaction nach der Gleichung

$$C_{10}H_7.NH_2,HCl + C_6H_5.NH_2 = NH_4Cl + C_{10}H_7,C_6H_5HN.$$

Beim Oeffnen der Röhren entweicht etwas Ammoniak, aber die grösste Menge desselben ist als Salmiak vorhanden. Um das Phenylnaphtylamin zu isoliren, wurde die Masse mit conc. Salzsäure und darauf mit heissem Wasser behandelt. Wasser zersetzt das salzsaure Phenylnaphtylamin grossentheils und löst die salzsauren Salze der andern Basen. Es scheidet sich als ein Oel ab, welches beim Erkalten rasch erstarrt. Durch Schmelzen unter einer Alkalilösung werden die letzten Spuren von Salzsäure daraus entfernt. Dann wird es abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann kleine zu Warzen vereinigte Krystalle. Schmelzpunct 60°. Löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Die Lösungen zeigen Dichroismus. Es siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 315° unter 528 Mill. Druck. In Schwefelsäure löst es sich farblos, aber wenn man zu der Lösung eine Spur Salpetersäure setzt, nimmt die Masse eine grüne Farbe an, die nach und nach blau wird. Das *salzsaure Salz* scheidet sich krystallirt ab, wenn man in die Lösung der Base in Benzol Salzsäure leitet. Es ist weiss, löslich in absolutem Alkohol, zersetzt sich in gewöhnlichem Alkohol theilweise, mit Wasser vollständig. Beim Kochen mit Benzol verliert es einen grossen Theil seiner Salzsäure.

Einwirkung von Toluidin auf salzsaures Naphtylamin. Die Darstellung und Reinigung des Cresylnaphtylamins $C_{10}H_7,C_7H_7,HN$ ist dieselbe wie beim Phenylnaphtylamin. In reinem Zustande ist die Base weiss, sie färbt sich aber leicht röthlich, krystallisirt in schönen Krystallen und ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schmelzpunct 79°. Siedepunct 290° unter 528 Mm. Druck. Die Lösung in Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure mahagonibraun. Das salzsaure Salz wird wie das der vorigen Base erhalten, es ist ebenso unbeständig, bildet aber grössere Krystalle.

Einwirkung von Methylanilin auf salzsaures Anilin. Die Reaction wurde wie die vorigen ausgeführt und das Product auf auch dieselbe Weise gereinigt. Das Methyldiphenylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 270° unter einem Druck von 528 Millim. Beim Erhitzen mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 liefert es einen prachtvollen veilchenblauen Farbstoff. (Compt. rend. 73, 627.)

Ueber das Methyldiphenylamin. Von Ch. Bardy. — Der Verf. erinnert daran, dass er die Darstellung und die Reactionen des Methyldiphenylamins schon im Januar 1870 (Monit. scientif. 1870, 553) beschrieben habe, dass seine Base aber verschieden von der von Girard und Vogt sei. — Wenn man Jodmethyl auf Diphenylamin einwirken lässt oder das salzsaure Salz der letzteren Base unter Druck mit Methylalkohol behandelt, so erhält man eine flüssige, farblose Substanz von angenehmem, an Diphenylamin erinnerndem Geruch, die unter gewöhnlichem Druck bei 290° siedet, mit Salpetersäure eine prachtvolle, violette Färbung und mit den meisten wasserentziehenden Körpern blaue Farbstoffe liefert. — Die Darstellungsmethode dieser Base macht es unzweifelhaft, dass sie das wahre Methyldiphenylamin ist.

Wenn man dagegen, wie Girard und Vogt angeben, Methylamin auf salzsaures Anilin einwirken lässt, so erhält man in der That neben vielen theerigen Substanzen, ein flüchtiges Liquidum, welches aber ausser dem Siedepunpct nichts mit dem vorigen Körper gemeinsam hat und weder den Geruch besitzt, noch die farbigen Reactionen giebt. In keinem Theile der Destillationsproducte ist auch nur die geringste Spur von der obigen Base enthalten. Wenn demnach der Körper von Girard und Vogt wirklich die angenommene Zusammensetzung hat (Girard und Vogt geben keine Analysen) so ist er mit der Base des Verf.'s nur isomerisch.

(Compt. rend. 73, 751.)

Ueber die freiwillige Zeresetzung des sauren, schwefligsauren Kaliums. Von C. Saint-Pierre. — In Folge der Bemerkungen von Langlois (diese Zeitschr. N. F. 2, 248) gegen die Beobachtungen des Verf.'s (diese Zeitschr. N. F. 2, 216) hat der Verf. seitdem seine früheren Versuche wiederholt und weist nach, dass der von Langlois auf die Verdünnung der Lösung begründete Einwurf unbegründet ist. Die freiwillige Zersetzung des sauren schwefligsauren Kaliums findet ebenso wohl in concentrirten, wie in verdünnten Lösungen statt, aber sie erfordert lange Zeit (mehrere Jahre) dabei entstehen Schwefel, Schwefelsäure und Thionsäuren.

(Compt. rend. 73, 749.)

Ueber das Nitro-Aethal, das Nitro-Glycol und eine allgemeine Methode der Umwandlung von Alkoholen in die entsprechenden Salpetersäure-Aether. Von P. Champion. — Gepulvertes Aethal wird nach und nach in ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure-Monohydrat eingetragen. Die Reaction verläuft ohne besondere Wärmeentwicklung und das Aethal verwandelt sich in eine oben schwimmende, milchartige Flüssigkeit. Man giesst ab wäscht mit Wasser, vortheilhaft nach vorherigem Lösen in Aether und trocknet im Vacuum. So erhält man eine farblose ölige Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen zersetzt, schwer entzündlich ist, aber auf eine stark erhitzte Platte geschüttet, den sphäroïdalen Zustand annimmt und mit russender Flamme verbrennt. Wenig löslich in Alkohol, leichter in heissem, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig in Amyl- und Methylalkohol. Bei +10 — +12° erstarrt es und kann durch langsame Abkühlung in langen abgeplatteten Nadeln erhalten werden. Conc. Schwefelsäure zersetzt es. Spec. Gewicht 0,91. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{33}.O.NO_2$.

Nitroglycol. Ist bereits von Henry studirt. Wird auf dieselbe Weise wie das Nitroglycerin bereitet. Die Temperatur darf dabei nicht über 30° steigen. Das Maximum der Ausbeute ist 200—210 Th. aus 100 Th. Glycol. Diese erhält man, wenn man 100 Grm. rauchende Salpetersäure, 200 Grm. 60grädige Schwefelsäure und 42 Grm. Glycol anwendet. — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süsslichem Geruch. Giftig. Seine Dämpfe bewirken eine Schwere begleitet von Neigung zum Schlafen. Spec. Gewicht

= 1,48. Bei gewöhnlicher Temperatur wenig, bei 100° beträchtlich flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Detonirt beim Stoss heftig. Erstarrt bei — 15° nicht. Auf eine erhitzte Platte geschüttet, verflüchtigt es sich bei 185°, unter Entwicklung gelber Dämpfe bei 230° und bei 295° nimmt es den sphäroïdalen Zustand an. Zum Detoniren war es auf diese Weise nicht zu bringen. Mit siedender Kalilauge zersetzt es sich in Glycol und Salpeter.

Auf dieselbe Weise hat der Verf. auch den von Bouis schon dargestellten Salpetersäure-Capryläther erhalten. Dabei darf jedoch die Temperatur des Säuregemisches nicht über — 10° steigen.

(Compt. rend. 73, 571.)

Einige Beobachtungen über die gleichzeitige Destillation von Wasser und gewissen in Wasser unlöslichen Alkoholen. Von Js. Pierre und Ed. Puchot. — Die Versuche der Verf. führten zu folgenden Resultaten:

1. Wenn man ein Gemisch von Wasser und Amylalkohol oder von Wasser und Butylalkohol der Destillation unterwirft, so bleibt die Siedetemperatur des Gemenges constant bis nur noch eine der beiden Flüssigkeiten im Destillationsapparat zurückgeblieben ist.

2. Diese Siedetemperatur ist immer niedriger als diejenige des flüchtigsten Theiles, also in diesem Falle niedriger als 100° (beim Amylalkohol 96°, beim Butylalkohol 90°,5).

3. Für jedes dieser Gemenge existirt ein constantes Verhältniss zwischen dem Wasser und Alkohol, welche bei der Destillation übergehen, aber dieses Verhältniss ist ein verschiedenes bei den verschiedenen Gemengen (es ist 2 : 3 beim Gemenge von Wasser und Amylalkohol und 1 : 5 beim Gemenge von Wasser und Butylalkohol.

4. Destillirt man ein Gemenge von Wasser, Amyl- und Butylalkohol, so ist die Siedetemperatur des Gemenges nicht constant, sondern variirt mit den relativen Mengen der beiden Alkohole, aber sie ist immer niedriger als 100° und liegt zwischen den Siedetemperaturen der Gemenge der beiden einzelnen Alkohole mit Wasser. Das Verhältniss zwischen dem Wasser, welches überdestillirt und dem Gemenge der beiden Alkohole, welche es begleiten, ist nicht mehr constant, bleibt aber zwischen $^1/_5$ und $^2/_3$.

(Comp. rend. 73, 599.)

Ueber einige trichloressigsaure Salze. Von A. Clermont. — Zur Darstellung derselben diente die vom Verf. (s. diese Zeitschr. N. F. 7, 349) aus Chloral bereitete Säure. Da die Lösungen der Salze nicht ohne Zersetzung erwärmt werden können, wurden sie unter einer Glocke neben Aetzkalk verdunstet. — Das *Baryumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Ba + 6H_2O$ scheidet sich in grossen, aber sehr dünnen Blättchen ab und krystallisirt schwer. Das *Strontiumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Sr + 6H_2O$ krystallisirt leicht in feinen, durchsichtigen, strahlig verereinigten Prismen. Das *Calciumsalz* $(C_2Cl_3O_2)_2Ca + 6H_2O$ bildet dem Strontiumsalz sehr ähnliche, durchsichtige, gestreifte prismatische Nadeln. Das *Natriumsalz* $C_2Cl_3O_2Na + 3H_2O$ gleicht in Aeussern sehr dem essigsauren Natrium. Alle diese Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

(Compt. rend. 73, 501.)

Ueber das Petroleum vom Nieder-Rhein. Von Le Bel. — Der Verf. hat die niedrigen (zwischen 30 und 40° und zwischen 60 und 70°) siedenden Theile untersucht und gefunden, dass sie Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und der Aethylenreihe sind. Die letzteren kann man durch Behandeln mit Schwefelsäure polymerisiren und dann leicht aus dem ersteren Product Amylwasserstoff und aus dem höher

siedenden Hexylwasserstoff isoliren. Um die Aethylen-Kohlenwasserstoffe zu isoliren wird das Gemenge mit concentrirter wässriger oder alkoholischer Salzsäure geschüttelt· Besser und vollständiger gelingt aber die Umwandlung in Chlorwasserstoff-Verbindungen, wenn man die Dämpfe der Kohlenwasserstoffe zugleich mit trocknem Salzsäuregas durch eine im Oelbade auf 180° erhitzte Schlangenröhre leitet. Aus dem Destillat 30—40 erhält man ein bei 87° siedendes Chlorwasserstoff-Amylen; durch Erhitzen des Kohlenwasserstoff-Gemenges mit rauchender Jodwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen auf 100° ein bei 143—146° siedendes Jodür. Daraus wurde mit essigsaurem Silber ein Essigäther und aus diesem ein bei 118 bis 121° siedender Amylalkohol von 0,833 spec. Gewicht bei 0° erhalten. Alle diese Verbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den von Wurtz aus dem Aethyl-Allyl dargestellten, aber sie weichen von dem aus gewöhnlichem Amylen erhaltenen in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ab. (Comp. rend. 73, 499.)

Neue Beiträge zur Geschichte des Kohlenstoffs. Von M. Berthelot. — Der Verf. hat den Kohlenstoff, der in dem Meteoriten von Cranbourne bei Melbourne in Australien enthalten ist, mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium (vergl. diese Zeitschr. N. F. 5, 217) behandelt und dabei ein grünes Graphitoxyd erhalten, welches in jeder Hinsicht identisch mit dem Oxyd des krystallisirten Roheisen-Graphits aber verschieden von dem des natürlichen Graphits ist. Er schliesst daraus, dass dieser Kohlenstoff in dem geschmolzenem Eisen aufgelöst war und sich beim Erstarren der Masse durch rasche Abkühlung darin ausgeschieden hat. Man könnte auch seine Bildung und sein Vorkommen in Begleitung von Schwefeleisen einer Reaction von Schwefelkohlenstoff auf das glühende Eisen zuschreiben, da ja gerade der Schwefelkohlenstoff bei seiner Zersetzung amorphen Graphit liefert. — Der Verf. findet ferner, dass der Kohlenstoff, welcher sich bei den Versuchen von Gruner (s. diese Zeitschr. N. F. 7, 347) aus dem Kohlenoxyd auf das Eisen niederschlug, beim Behandeln mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium sich fast vollständig löst und nur eine Spur von Graphitoxyd hinterlässt. (Compt. rend. 73, 494.)

Neues Reagens auf Alkohol. Von M. Berthelot. — Das Chlorbenzoyl $C_7H_5O.Cl$ wird von kaltem und selbst von lauwarmem Wasser nur sehr langsam zersetzt, aber wenn das Wasser Alkohol enthält bildet sich sofort Benzoësäure-Aether, der sich in dem überschüssigen Chlorbenzoyl auflöst. Um ihn darin nachzuweisen, erwärmt man einen Tropfen davon mit wässriger Kalilauge, die das Säurechlorid fast momentan löst, ohne sofort auf den Aether einzuwirken. Die Reaction ist noch sehr empfindlich bei 20—25 Cc. Wasser, die $^1/_{100}$ Alkohol enthalten. Selbst bei $^1/_{1000}$ Alkohol lässt sich der Geruch des Aethers noch deutlich wahrnehmen. Auch mit einer verdünnten Ammoniaklösung liefert das Chlorbenzoyl lieber Benzamid, als benzoësaures Ammoniak. (Compt. rend. 73, 496.)

Bereitung von Schwefelwasserstoff. Von John Galletly. — Ein Gemisch von ungefähr gleichen Theilen Paraffin und Schwefel entwickelt beim Erhitzen nicht weit über dem Schmelzpunct des Schwefels einen continuirlichen, lange Zeit fortdauernden Strom von Schwefelwasserstoff. Der Verf. empfiehlt diese Methode zur Bereitung von Schwefelwasserstoff im Laboratorium. (Chem. News. 24, 162.)

Ueber das Vorkommen von Milchzucker in einem Pflanzenstoff. Von G. Bouchardat. — Der Verf. hat in einem Präparate, welches sich in einer Sammlung mit der Etiquette „sucre obtenu du suc de Sapotillier, Martinique 1837" befand eine grosse Menge Milchzucker (45 Proc.) gefunden. Er versuchte daraus diesen aus der reifen Frucht von Achras sapota aus Kairo abzuscheiden, erhielt aber nur eine syrupförmige Masse, die zum grösstem Theil aus einem nicht krystallisirbaren Zucker bestand. Weil aber diese Masse beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure Krystalle von Schleimsäure (die bekanntlich auch aus Gummiarten u. s. w. entsteht) lieferte, hält der Verf. das Vorkommen von Milchkzucker in dem Safte von Achras sapota für bewiesen (certainement etablie!).

(Compt. rend. 73, 462.)

Ueber die Constitution des Ultramarins. Von W. Stein. — In dem Ultramarin ist keine unterschweflige Säure, wohl aber schweflige Säure nachzuweisen. Beim Kochen desselben mit Kupfervitriol entsteht Schwefelkupfer ohne Entwicklung von schwefliger Säure. Kocht man Ultramarin mit einer alkalischen Lösung von arseniger Säure und säuert nachher vorsichtig mit Salzsäure an, so fällt Schwefelarsen, in Lösung ist schweflige Säure zu erkennen. — Das Schwefelmetall im Ultramarin ist zunächst kein Polysulfuret des Natriums, Kupfervitriol giebt Schwefelkupfer ohne Schwefelabscheidung. Da ausserdem einfach Schwefelnatrium alle dasselbe enthaltende Schmelzen gelb oder gelbroth färbt, von dieser Färbung aber im Ultramarin nichts zu erkennen ist, so ist überhaupt der Schwefel nicht an Natrium gebunden, das Schwefelmetall muss Schwefelaluminium sein. Das Schwefelaluminium erhielt nun Verf. beim Verbrennen von Aluminiumfolie in Schwefeldampf als schwarzes Pulver. Bei anderen Ursachen, bei denen das Aluminium als Blech angewandt und in Röhren erhitzt wurde, durch welche Schwefeldämpfe traten, erhielt er das Aluminiumsulfuret als grosskrystallinische Masse. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Schwefels im Stickstoffstrom hatte die Verbindung die Zusammensetzung Al_2S_3. Eine Schmelze von Thonerde, Soda und Schwefel und eine solche von Aluminium und Natrium mit Schwefel hinterliess nach dem Ausziehen des Schwefelnatriums mit absolutem Alkohol ein schwarzes Pulver. Ebenso entstand beim Glühen von Thonerde auf Kohlenunterlage in einem Strome von Schwefelkohlenstoff Schwefelaluminium bald als gelber, bald als graphitfarbener oder schwarzer Ueberzug der Kohle. Bei sehr hoher Temperatur zeigte er sich als farblose geschmolzene Masse. Nach diesen Beobachtungen kommt das Schwefelaluminium in zwei Modificationen vor, bei niederer Temperatur dargestellt ist es ein schwarzes Pulver, bei hoher Temperatur eine farblose krystallinische Masse. — Bei der Bildung des Ultramarins nimmt der Verf. an, tritt eine Wechselwirkung zwischen Schwefelnatrium und Aluminiumsilicat ein, es bildet sich Natrium-Thonerdesilicat und Schwefelaluminium. Die Verwandtschaft des Aluminiums zur Kieselsäure einerseits, die des Aluminiums zum Schwefel andererseits wird diesem Processe Grenzen setzen, die auch wohl bestimmt sind durch die angewandte Temperatur, die Zusammensetzung des benutzten Thones u. s. w. Der Ultramarin ist so nicht als chemische Verbindung zu betrachten, sondern als ein veränderliches Gemisch von chemischen Verbindungen, deren optisches Verhalten die Farbe bedingt. Der Ultramarin besteht aus einem Gemisch von einer weissen Grundmasse mit schwarzem Schwefelaluminium. Wie überall ein weisses Mittel auf schwarzem Hintergrunde blass erscheint, so auch hier. Je undurchsichtiger die weisse Masse ist, um so heller blau der Ultramarin, je durchscheinender das Silicat ist, desto mehr neigt sich die Farbe zum Violett. — Der *weisse* Ultramarin enthält nicht etwa farbloses Schwefelaluminium, der weisse Ultramarin enthält aber mehr Natron als der grüne, der grüne mehr Natron und Schwefel als der blaue. Der weisse Ultramarin enthält einfach Schwefelnatrium, bei seinem Uebergange

in die grüne Modification wird Natron entfernt, es entsteht mehrfach Schwefelnatrium. Das einfache Schwefelnatrium besitzt nun eine dunkel fleischrothe Farbe, diese ist der blauen complementär, kann sie verlöschen. Das mehrfach Schwefelnatrium aber ist gelb, es giebt mit dem blauen Ultramarin die grüne Mischfarbe. Schon diese Betrachtung über die weisse und grüne Modification des Ultramarins zeigt, dass in der blauen Farbe kein Schwefelnatrium enthalten sein kann. (Polyt. Centralbl. 1871, 445.)

Zur Umkehrung der Natriumlinie. Von A. Weinhold. — Vor den Spalt eines kleinen nur aus Spaltrohr und stark zerstreuendem Prisma bestehenden Spectroscops bringt Verf. eine kleine Petroleumlampe, eine durch Kochsalz intensiv gefärbte Weingeistlampe aber zwischen das Auge und das Prisma, sofort tritt deutlich die schwarze Natriumlinie hervor. Die richtige intensive Färbung der Weingeistflamme erreicht man nur, wenn der brennende Weingeist mit Wasser gemischt und mit Kochsalz gesättigt war, ein Einreiben des Dochts mit Kochsalz genügt nicht.

(Pogg. Ann. 142, 321.)

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure. Von A. Wagner. — Zur Untersuchung von Salpetersorten für technische Zwecke benutzt der Verf. die oxydirende Wirkung der Nitrate auf Chromoxyd. 0,3—0,4 Gr. des zu prüfenden Salpeters werden mit etwa 3 Gr. Chromoxyd und 1 Gr. Natriumcarbonat in einer Röhre zusammen erhitzt, aus der die Luft vor dem Glühen durch einen Kohlensäurestrom vertrieben ist. Auch während des Glühens wird ein langsamer Strom dieses Gases durch das Rohr geleitet, um die entstehenden Mengen von Stickoxyd zu verjagen. 8—10 Minuten langes Erhitzen genügt. Nach dem Erkalten wird die gesinterte Masse in Wasser gelöst, die entstandene Chromsäure durch Quecksilberoxydulnitrat gefällt und das gehörig nach Rose's Vorschrift gewaschene Quecksilberoxydulchromat geglüht und das zurückbleibende Chromoxyd gewogen. Nach der Gleichung $Cr_2O_3 + NO_5 = 2CrO_3 + NO_2$ berechnet der Verfasser, dass 1 Gewichtstheil Chromoxydul 0,7068 Gewichtstheile Salpetersäure entsprechen. Die Belege zeigen recht gute Resultate. Kommt es nicht auf absolut genaue Bestimmungen an, so braucht man die Luft nicht so sorgfältig abzuhalten, die Resultate werden dann aber in der Regel etwas zu hoch.

(Dingler's Journal 200, 120.)

Ueber die vermeintliche Unfähigkeit des Kalis zur Ultramarinbildung. Von W. Stein. — Schon Gmelin und nach ihm Ritter haben beobachtet, dass das Natron in der Ultramarinmasse nicht durch Kali ersetzt werden kann. Den Grund davon stellte Verf. durch Versuche fest. 1 Th. Thon und 1,4 Th. Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen gaben eine Fritte, die der Natronfritte vollständig glich, diese weisse Verbindung sollte also mit schwarzem Schwefelaluminium das Ultramarinblau erzeugen können. 1 Th. Thonerde mit 6 Th. Pottasche und 6 Th. Schwefel geschmolzen gab eine orangefarbige Fritte, die mit Wasser behandelt einen blaugrünen Rückstand hinterliess. Unter Entwicklung von Schwefelwasser- wurde aber diese Masse bald farblos. Als Kalifritte und Natronfritte neben einander in einer Röhre in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt wurde zeigten beide nach dem Erkalten dasselbe Aeussere, beide waren stark zusammengebacken und schwarz. Bei der Behandlung mit Wasser aber wurde die Kalifritte bald unter Schwefelwasserstoffentwiklung farblos, die Natronfritte blieb unverändert. Aus diesen Versuchen folgt, dass das Kali ebenso wie das Natron befähigt ist, Ultramarin zu bilden, dass aber das Kalithonerde-

silicat nicht die Widerstandsfähigkeit wie das Natronthonerdesilicat gegen Wasser hat. Das Natronsilicat umhüllt das Schwefelaluminium, schützt dieses vor der zersetzenden Wirkung des Wassers, ähnliches findet nicht statt bei dem Kalisilicat. (Polyt. Centralbl. 1871, 515.)

Trennung von Eisenoxyd und Uranoxyd. Phosphorsäurebestimmung mittelst Uran. Von H. Rheineck. — Die Angabe von Arendt und Knop, dass beim Kochen einer essigsauren Eisen und Uran enthaltendeu Lösung ein uranhaltiger Niederschlag entstünde, konnte Verf. nicht bestätigen. Der Uranacetat setzt leicht Uranoxyd an der Gefässwänden beim Kochen ab, erhitzt man aber im Wasserbade, so ist der Eisenniederschlag ganz frei von Uran. Lässt man die Uranflüssigkeit längere Zeit mit dem Eisenniederschlage in Berührung, so scheidet sich ein schwerlösliches Salz ab, welches Uran und Natron an Essigsäure gebunden enthält, und das dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das von Wertheim früher beschriebene Salz: $(U_2O_2)_2Na3C_4H_3O_4$. Um bei der Titration mit Phosphorsäure die Abscheidung dieses Salzes zu vermeiden schlägt der Verf. vor, dieses Salz zur Herstellung der Uranlösung zu benutzen. $\frac{47,2}{2}$ Gr. des trocknen Salzes löst man im Liter und bekommt so ein $^1/_{20}$ normale Lösung, von der 1 Cc. 0,00355 Gr. PO_5 entspricht. Verf. titrirt zuerst mit dieser Lösung so, dass Ferrocyankalium eine deutliche Bräunung bewirkt, nachher titrirt er mit einer Lösung von Natriumphosphat zurück, bis eben keine Reaction mit Blutlaugensalz mehr eintritt.

(Dingler's Journal 200, 383.)

Zur Kenntniss der Knochenkohle. Von Dr. K. Stammer. — Es ist eine oft beobachtete Thatsache, dass bei der Behandlung des Spodiums in den Zuckerfabriken mit Salzsäure die Entfernung des Calciumcarbonates nicht so vollständig erfolgt, als die Menge der angewandten Säure erwarten liesse, dass indess die Salzsäure vollständig durch Kalk neutralisirt wird und dabei doch die Phosphate der Kohle nicht in gleichem Maasse in Lösung gehen. Diese scheinbaren Widersprüche sind nur zu erklären, wenn man nachweisst, dass Kalk noch in anderer Form, als man bisher angenommen hat, also nicht als Carbonat oder Phosphat in gebrauchter Knochenkohle enthalten ist. Zunächst wiess der Verf. nach, dass der Kalk nicht als solcher oder als Hydrat vorhanden ist. Es war ihm nicht möglich durch Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat die Menge des Calciumcarbonats zu vermehren. Directe Analysen, die theils vom Verf. selbst, theils von Dr. H. Schulz ausgeführt wurden, zeigten, dass in jeder gebrauchten Knochenkohle 0,7—3,9 Proc. Kalk enthalten sei, der weder an Kohlensäure, noch an Phosphorsäure oder Schwefelsäure gebunden ist. Dieser Kalk ist vorhanden in Verbindung mit organischen Substanzen. Schon durch Wasser kann man diese Verbindungen der Kohle zum Theil entziehen. 20 Gr. Knochenkohle gaben selbt nach dem Glühen im Wiederbelebungsofen 0,2—0,57 Proc. seines Gewichtes an Wasser ab, der Verdampfungsrückstand hinterliess beim Glühen 0,13—0,4 Calciumcarbonat. Neben diesen löslichen organischen Kalkverbindungen werden natürlich in noch grösserer Menge unlösliche vorhanden sein. Durch die Nachweisung ihrer Gegenwart ist die früher als mangelhaft bezeichnete Wirkung der Salzsäure vollständig erklärt. Die Natur der organichen Kalkverbindungen bespricht der Verf. nicht. (Z. d. V. f. Rübenzucker-Ind. 1871, 332.)

Ueber Verbindungen des essigsauren Natrons mit Wasser. Von Emil Zettnow. — Schmilzt man das reine Natriumacetat von der Zusammensetzung $C_4Na_2H_6O_4 + 6H_2O$ in seinem Krysallwasser (ein Erwärmen auf 77—78° reicht dazu aus) erhitzt nachher die flüssige Masse auf freiem Feuer zum Sieden bis der anfangs bei 120° liegende Siedepunct auf 122 bis 123° gestiegen ist und lässt nun den mit einem Baumwollenpfropfen verschlossenen Kolben erkalten, so beginnt nach einigen Stunden unter plötzlicher Steigerung der Temperatur auf 45° eine Krystallisation, die fast den ganzen Kolben mit langen spiessförmigen Krystallen erfüllt. Entfernt man nun den Baumwollenpfropfen, so wird momentan unter Steigerung der Temperatur auf 56° die Mutterlauge fest und die spiessigen durchsichtigen Krystalle werden weiss. Diese Veränderung der Krystallform ist zuweilen so stürmisch, dass der Kolben zersprengt wird. Offenbar liegen hier verschiedene Verbindungen von Natriumacetat mit Wasser vor. Verf. suchte sie dadurch in reinem Zustande zu erhalten, dass er die Mutterlauge von den ersten Krystallen möglichst abgoss und sie dann analysirte. Bei anderen Versuchen wurden die zuerst erhaltenen Spiesse wiederholt umgeschmolzen. So gelang es dem Verf. Verbindungen von folgender Zusammensetzung zu erhalten:

$$C_4Na_2H_6O_4 + 5H_2O \text{ und } C_4Na_2H_6O_4 + 2H_2O.$$
$$2C_4Na_2H_6O_4 + 5H_2O \text{ und } 2C_4Na_2H_6O_4 + 9H_2O.$$

(Pogg. Ann. 142, 306.)

Ueber Blattgrün und Blumenblau. Von Dr. Schönn. — Der alkoholische Auszug von grünen Blättern zeigt im Spectroscop drei Absorptionsstreifen, in Roth, Orange und Grün, der blaue und violette Theil des Spectrums erscheint vollständig ausgelöscht. Dieselben Beobachtungen kann man mit frischen Blättern direct machen, ein Beweis, dass der Alkohol auf dass Chlorophyll nicht verändernd einwirkt. — Die Ansicht Fremy's, dass durch Salzsäure und Aether das Chlorophyll in einen gelben und blauen Farbstoff zerlegt würde, ist nicht richtig, die ätherische und die salzsaure Schicht zeigen beide die oben geschilderten Erscheinungen am Spectroscope; durch Behandlung mit Salzsäure wird das Chlorophyll nur in so weit verändert, dass zwischen den Absorptionsstreifen im Orange und Grün auch noch ein Streifen im Gelb entsteht. Dampft man die alkoholische Lösung des Blattgrün zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Natronlauge, so bekommt man ein goldgelbes Filtrat, das im Spectroscop zwei Absorptionsstreifen zeigt, einen im Roth und einen zwischen Roth und Orange. — Die aus blauen Blumen z. B. aus Hyazinthen oder Veilchen mit Alkohol zu erhaltende Lösung zeigt ebenfalls drei Absorptionsstreifen, die aber nicht mit denen des Chlorophyll zusammenfallen. Der Streifen im Roth liegt dem Orange näher als der des Blattgrüns, der im Grün fällt etwa zusammen mit dem im Chlorophyll durch Behandlung mit Säuren hervorgebrachten, endlich der im Grün liegende zweite Streifen liegt auch etwas weiter rechts als der entsprechende Chlorophyllstreifen. Der durch Säuren aus dem Blau erzeugte rothe Farbstoff lässt in concentrirter Lösung das rothe Licht durch, von der Natriumlinie an erscheint das Spectrum ausgelöscht. Bei grösserer Verdünnung hellt sich das violette Ende des Spectrums auf, schliesslich zeigt sich nun ein breites Absorptionsband rechts von der Natriumlinie. (Z. analyt. Chem. 1870, 327.)

Ueber eine Verbindung von Schwefelsäure und Salpetersäure. Von Rudolph Weber. — Leitet man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in einen Kolben, in dem sich möglichst concentrirte von nitrösen Dämpfen befreite Salpetersäure befindet und sorgt für gute Abkühlung des Kolben, so wird die Salpetersäure allmälig dickflüssig, an den Wänden des Kolbens beginnen Krystalle sich abzuscheiden. Ueberlässt man nun den

Kolben sich selbst, so erfüllt sich die Salpetersäure allmälig mit weissen Krystallen. Die noch feuchte Krystallmasse legte Verf. auf einen porösen Stein über Schwefelsäure unter eine Glocke. Nach einigen Tagen zeigte sich die Masse gut getrocknet, glänzend, aber sehr zerfliesslich. In Wasser lösten sie sich unter Erwärmen, diese Lösung schied aus Jodkalium nur Spuren von Jod aus, salpetrige Säure war also kaum nachzuweisen. Beim Erhitzen entwickelt die Verbindung salpetrige Säure und liefert ein Sublimat von der bekannten Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure. Die Schwefelsäure wurde durch Fällung mit Chlorbarium, die Salpetersäure einmal durch die bekannte Titration bestimmt, bei der Eisenvitriol benutzt wird zur Aufnahme des disponiblen Sauerstoffs, sodann aber auch durch die Ermittelung der Menge Aetzbaryt, die nöthig war, um die Schwefelsäure und Salpetersäure zu neutralisiren. Der Wassergehalt endlich konnte nicht bestimmt werden durch Erhitzen der Verbindung mit Bleioxyd, es musste eine abgewogene Menge der Verbindung vielmehr durch Wasser zersetzt, in die wässrige Lösung Bleioxyd gebracht und dieses Gemisch getrocknet werden. So kam der Verf. zu dem Verhältniss: $4SO_3 : 1NO_5 : 3HO$. Die Constitution denkt er sich in folgender Weise: $SO_3.NO_5 + 3SO_3.HO$, die Verbindung ist also vergleichbar mit den Bleikammerkrystallen $SO_3.NO_3 + SO_3.HO$.

(Pogg. Ann. 142, 602.)

Neues massanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kupfers. Von F. Weil. — Verf. gründet seine Titrationsmethode auf die Thatsache, dass noch die geringte Spur von Kupferchlorid in einer mit überschüssiger Salzsäure versetzten Flüssigkeit in der Siedhitze an der grüngelben Färbung erkannt werden kann, dass aber auf Zusatz von Zinnchlorür das Kupferchlorid sofort zu farblosem Kupferchlorür reducirt wird und zwar nach der Gleichung $2CuCl_2 + SnCl_2 = CuCl_2 + SnCl_4$. Ein überschüssig angewandter Tropfen der Zinnchlorürlösung kann durch Quecksilberchlorid leicht erkannt werden. Die Entfärbung der Kupferlösung schon zum Erkennen des Reactionendes aus, nur Ungeübte werden die Quecksilberreaction zu Hülfe nehmen müssen. Bei Gegenwart von Eisenoxyd entspricht die verbrauchte Menge des Zinnchlorürs natürlich der Summe von Eisen und Kupfer. Durch Titration mit Chamäleon ist in einem aliquoten Theile der Lösung leicht der Eisengehalt zu ermitteln und dann hat man die Daten um Eisen und Kupfer bestimmen zu können. — Die Zinnchlorürlösung stellt Weil her durch Auflösen von 6 Gr. reinen Zinns in 200 Cc. concentrirter Salzsäure und Verdünnen dieser Lösung auf 1 Liter. Die Flüssigkeit wird unter einer Petroleumschicht aufbewahrt und so behält sie etwa 1 Tag ihren Titer. — Diese Zinnchlorürlösung wird nun auf Kupfer gestellt indem man 7,867 Gr. reinen Kupfervitriols (2 Gr. Cu) zu 500 Cc. in Wasser löst, von der Lösung 25 Cc. (0,1 Gr. Cu) in einem Kolben nach Zusatz von 5 Cc. concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt und Zinnchlorür zusetzt bis zur vollständigen Entfärbung. Ist dieser Punct erreicht, so setzt man noch einmal 5 Cc. Salzsäure zu und sieht, ob dadurch noch eine Grünfärbung eintritt. Ist das der Fall, so setzt man nochmals Zinnchlorür bis zur Entfärbung zu. Will man sich schliesslich davon überzeugen, ob mit Quecksilberchlorid ein Ueberschuss von Zinnchlorür angedeutet wird, so wendet man 1 Cc. der farblosen Flüssigkeit an und versetzt dieses mit einem Tropfen Sublimatlösung. Hat man so viel Zinnchlorür angewandt, dass hier die Fällung von Calomel zu beobachten ist, so muss von der verbrauchten Menge Zinnchlorürlösung 0,05 Cc. abgezogen werden bei der Rechnung auf Kupfer, denn Weil beobachtete, dass ein Gemisch von 25 Cc. Wasser, 5 Cc. Salzsäure und 0,05 Cc. der obigen Zinnchlorürlösung von einem Tropfen Quecksilberchlorid getrübt wird. Von dem zu untersuchenden Körper werden nun 4 Gr. abgewogen und diese in concentrirter Salpetersäure gelöst. Die Salpetersäure wird durch Kochen mit Schwefelsäure (bei Gegenwart von Silber mit Salzsäure) verjagt und die

Flüssigkeit dann mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht, 250—500 Cc. Je 25 Cc. dieser Lösung wendet man zur Titration an. — Um das Eisen neben dem Kupfer zu bestimmen, kann man mit Zink und Platin das Eisen desoxydiren, das Kupfer metallisch fällen und dann das Eisen mit Chamäleon titriren oder aber das auf dem Zink niedergeschlagene Kupfer wie oben angegeben auflösen und mit Zinnchlorür titriren. — Zur Kupferbestimmung neben Nickel (im Argentan u. s. w.) neutralisirt man die nach der obigen Vorschrift hergestellte Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur schwach sauren Reaction. Dann fügt man mit Wasser zur Milch angerührten kohlensaurem Baryt zu. Kupfer und etwa vorhandenes Eisen werden gefällt, Nickel bleibt in Lösung. Der gehörig ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und dann titrirt wie oben angegeben. — Arsenik beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nicht, Arsensäure wird durch Zinnchlorür nicht desoxydirt. Die analytischen Belege zeigen, dass mit diesem Verfahren gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden. (Z. anal. Chem. 1871, 297.)

Ueber eine Methode die Gase zu bestimmen, welche bei der Explosion des Nitroglycerins entstehen. Von L. L'Hote. — Der Verf. verpufft kleine Mengen von Nitroglycerin mit Knallgas durch den electrischen Funken in Mitscherlich'schen Eudiometern. Er fand so, dass 1 Grm. Nitroglycerin 284 Cc. Gas bei 0° und 760 Mill. Druck giebt und dass das Gas besteht aus

Kohlensäure	45,72	Proc.
Stickoxyd	20,36	„
Stickstoff	33,92	„

Auch andere explosive Körper können in gleicher Weise untersucht werden. Beim pikrinsaurem Kalium z. B. kann man ohne Gefahr 20—25 Milligrm. auf diese Weise verpuffen. Das daraus gebildete Gas ist entzündlich und enthält eine nachweisbare Menge Cyan.

(Compt. rend. 73, 1013.)

Untersuchungen über die wechselseitige Umwandlung der beiden allotropischen Zustände des Phosphors. Von G. Lemoine. — Die Verruche des Verf.'s wurden sämmtlich bei der Siedetemperatur des Schwefels (440°) in dem Deville'schen Apparat ausgeführt. Es dienten dazu Ballons von 60—600 Cc. Inhalt die nach der Einführung des Phosphors luftleer gemacht, dann verschlossen und in allen ihren Theilen auf 440° erhitzt wurden. Um den Einfluss intermediärer Temperaturen möglichst zu beseitigen, wurden die Kolben nach dem Erhitzen sehr rasch mit warmem Wasser gekühlt. Die beiden Modificationen des Phosphors wurden dann mittelst Schwefelkohlenstoff getrennt und die Quantität derselben nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die sehr zahlreichen Versuche, hinsichtlich deren Einzelheiten wir auf die in der Originalabhandlung enthaltenen Zahlen verweisen müssen, ergaben, dass die Umwandlung des Phosphors vor Allem eine Dampftensions-Erscheinung ist, die Schnelligkeit der Umwandlung hängt sehr von der Menge ab, von welcher man ausgeht, sie nimmt ab je mehr man sich einer Grenze nähert. Aber welche der beiden allotropen Modificationen man auch anwendet, immer neigt sich die Umwandlung derselben Grenze, ungefähr 3,6 Grm. gewöhnlichen Phosphors im Liter, zu. (Compt. rend. 73, 797, 837 u. 990.)

Ueber die Erscheinungen, welche bei der Destillation gewisser Gemenge von Flüssigkeiten beobachtet werden, die nicht mit einander mischbar sind. Von Is. Pierre und Puchot. — Im Verfolg ihrer vor kurzem (diese Zeitschr, N. F. 7, 470) mitgetheilten Versuche haben

die Verf. jetzt ein Gemenge von 215 Cc. Valeriansäure-Amyläther und 220 Cc. Wasser destillirt und das Destillat successive in 8 Portionen aufgefangen. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis im Gefäss nur noch etwa 2 Grm. Wasser mit nahezu 100 Cc. des Aethers blieben. Das Thermometer blieb bis Schluss der Operation nahezu constant auf 100° stehen und in allen einzelnen Destillationen standen die beiden Gemengtheile in dem constanten Verhältniss von 35 Valeriansäure-Amyläther zu 65 Wasser.

(Compt. rend. 73, 778.)

Ueber die Spectra des Zinns, Phosphors und der Silicium-Verbindungen. Von G. Salet. — Der Verf. hat seine früheren Versuche fortgesetzt und beschreibt jetzt die Spectra, welche er beobachtete, als er Chlor- und Bromzinn, Phosphor und die Haloidverbindungen des Siliciums in die Wasserstoffflamme brachte. Hinsichtlich der Einzelheiten verweisen wir auf die Originalabhandlung und erwähnen nur, dass der Verf. beim Phosphor ausser den von Beilstein und Christofle beschriebenen Linien noch eine sehr charakteristische im Orange und eine Anzahl schwacher Linien beobachtet hat. (Compt. rend. 73, 862 u. 1056.)

Verhalten des Wasserstoffperoxydes zu Molybdän- und Titansäure. Von Dr. Schönn. — Verf. ergänzt seine früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (diese Zeitschr. N. F. 6, 282). Die durch Wasserstoffperoxyd hervorgebrachte gelbe oder rothgelbe Färbung der obigen Säuren wird durch reducirende Körper, Zinnchlorür, Zinkstaub, Eisenvitriol wieder beseitigt. Das Farbloswerden glaubt Schönn dadurch erklären zu sollen, dass die gelbe Färbung bedingt war durch Superoxyde, die einfach wieder in Säuren zurückgeführt werden. Ist man bei dem Zusatz von den reducirenden Körpern bei Molybdänsäure nicht sehr vorsichtig, so tritt Bläuung ein, durch zu weit vorschreitende Desoxydation. Concentrirte Titansäure ist nach dem Verf. das beste Reagens auf Wasserstoffperoxyd, die rothgelbe Färbung desselben wird durch keinen anderen Körper hervorgebracht. (Z. analyt. Chem. 1870, 330.)

Zum Nachweise der Borsäure durch Curcumafarbstoff. Von Dr. Schönn. — Der gelbe Auszug der Curcumawurzel mit Alkohol zeigt nach Versetzen mit Borsäure erst bei sehr starker Concentration die bekannte rothe Färbung. Zu Trockne verdampft hinterlässt das Gemisch auf dem Porzellan eine im reflectirten Lichte metallisch glänzende Masse, manchen Anilinfarben ähnlich, im durchfallenden Lichte ist der Rückstand roth. Dieser Rückstand besteht aus Krystallen, die sich im Polarisationsmikroskope als doppelbrechend zeigten. Diese Verbindung von Borsäure mit Curcumafarbstoff ist in Alkohol mit gelber Farbe löslich, in Wasser ist sie so unlöslich, dass der metallische Reflex auch unter Wasser bleibt. — Borsaures Natron zeigt dasselbe Verhalten wenn es mit Säuren behandelt wurde.

(Z. anal. Chem. 1870, 329.)

Ueber Oxamylsulfonsäure (Amylisäthionsäure). Von F. A. Falk. — Amylenchlorhydrin wurde mit Natriumsulfit und dessen halbem Gewichte Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt. Nach der Gleichung $C_5H_{11}ClO + Na_2O_3 = C_5H_{11}NaSO_4 + NaCl$ bildet sich oxamylsulfonsaures Natrium. Das überschüssige Amylenchlorhydrin wurde abdestillirt, dann Schwefelsäure zugesetzt um das Natrium in Sulfat zu verwandeln, dieses durch Alkohol gefällt, der Alkohol abdestillirt, darauf der Chlor durch Silbersulfat, das überschüssige Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Noch Neutralisation mit Baryumhydrat, Fällung des überschüssigen Baryums durch Kohlensäure wurde die Lösung eingedampft. Das Baryumsalz aber krystallisirt schlecht, durch Zusatz von Kupfersulfat wurde das Kupfersalz hergestellt, das in Blättern krystallisirt. Die reine Säure, dargestellt durch Zersetzen des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt sich bei dem Eindampfen, sie wurde nicht wasserfrei erhalten. Die Amylisäthionsäure $C_5H_{10}(HO)SO_2HO$ ist einbasisch. Das Natrium, Baryum, Calcium, Kupfer, Bleisalz wurde in Krystallen erhalten und analysirt. Das Ammoniumsalz ist amorph, das Silbersalz sehr zersetzlich. — Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 134° beginnt Wasserabgabe, Ammoniak wird nicht frei. Die bis zu 150° erhitzte Masse ist braun und flüssig. Abgekühlt erstarrt sie, zerfliesst aber an der Luft. Durch Auflösen in Alkohol und filtrirt gereinigt lieferte die Masse erst Krystalle, als sie an der Luft gestanden und Wasser angezogen hatte. Ob hier ein Homologes vom Taurin erhalten werden konnte oder nicht, hat der Verf. nicht festgestellt.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 272.)

Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl und Stabeisen. Von F. Kessler. — Verf. führt den Phosphor in Phosphorsäure über, fällt dann das Eisen nach der Reaction $FeCl_2 + K_4FeCy_6 = 2KCl + K_2Fe_2Cy_6$ und bestimmt im Filtrat die Phosphorsäure. Er richtet die Mengen der ursprünglichen Substanz so ein, dass später 1 Dcgr. Magnesiumpyrophosphat 1 Proc. Phosphor entspricht, das erreicht er durch Anwendung von 2,8 Gr. des Eisens oder wenn man nun partiell filtriren will 5,6 Gr. Um das aus dieser Menge Eisen zu erhaltende Eisenchlorür nach der obigen Gleichung zu fällen, braucht man 42 Gr. krystallissirtes Ferrocyankalium und das Gewicht des Niederschlags beträgt trocken 34 Gr. Das Volum eines rohen Niederschlags muss natürlich berücksichtigt werden. Um dasselbe zu bestimmen löste Verf. 11 Gr. Eisendraht in Salzsäure, 84 Gr. Ferrocyankalium in Wasser, beide Lösungen wurden auf 500 Cc. gebracht, die erste hatte dann das spec. Gew. 1,055; die andere 1,093. Von jeder wurde 250 Cc. in einen 500 Cc. Kolben gebracht. Das Volum betrug jetzt 505 Cc., die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit hatte das spec. Gew. 1,033. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Menge der Flüssigkeit zu $250\ (1{,}055 + 1{,}093) - 34 = 503$ Gr. und das Volum des Niederschlags ist $505 - \frac{503}{1{,}033} = 18$ Cc. Um also 250 Cc. von dem Filtrat als die Hälfte rechnen zu können, muss die Flüssigkeit vorher auf 518 Cc. gebracht werden. Das Verfahren des Verf. bei der Phosphorbestimmung ist nun genauer folgendes: 5,6 Gr. des hinreichend zerkleinerten Eisens wird in einer tiefen Porzellanschale mit 60 Cc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, nach der Auflösung wird zur Trockne gedampft und geglüht. Das letzte Glühen nimmt man in einem Platintiegel vor. Der Rückstand wird dann in 35 Cc. Salzsäure von 1,19 spec Gew. gelöst, die Lösung in den Kolben gebracht, der bei 518 Cc. eine Marke trägt, und hier auf 200 Cc. verdünnt. Durch Schwefelwasserstoff reducirt man das Eisenchlorid zu Chlorürs, fügt dann 200 Cc. einer Ferrocyankaliumlösung zu, die 210 Gr. im Liter enthält, verdünnt auf 518 Cc. und filtrirt darauf 250 ab. Unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln wird nun die Phosphorsäure im Filtrat als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. — Will man die sehr genaue aber viel Zeit erfordende Methode des Phosphorsäurebestimmung mit Molybdänsäure machen, so ist es nicht nöthig des Eisenchlorid theilweise zu reduciren.

(J. pr. Chem. N. F. 2, 364.)

Kaliumamalgam und Natriumamalgam. Von K. Kraut und O. Popp. — Trägt man Natriumamalgam, wie es durch Zusammenreiben von 3 Th. Natrium mit 97 Th. Quecksilber erhalten wird, in eine wässerige

Lösung von Natriumcarbonat oder Natronhydrat, oder lässt man das durch Zusammenreiben enthaltene Natriumamalgam mit nicht zu viel Wasser übergossen stehen, so krystallisiren nach einigen Tagen lange Nadeln eines Natrumamalgams, welches der Formel Na_2Hg_{12} (— Hg = 200 —) enspricht. — Trägt man das Natriumalgam in eine Lösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrat, so zeigen sich nach mehreren Tagen in dem abgeschiedenen Quecksilber harte glänzende Krystalle eines Kaliumamalgams. Es sind Würfel mit Rhombendodecaëder- und einzelnen Octaëderflächen, deren Seiten bis zu 5 Mm. lang werden. In verschlossenen Gefässen halten sie sich unverändert, an der Luft zerfliessen sie langsam, auch verschwinden sie wieder bei langem Stehen unter der Flüssigkeit, in der sie sich bildeten. Aus Kaliumacetat oder Chlorkalium werden sie nicht erhalten. Diese Krystalle enthalten Quecksilber, Kalium und Natrium, und zwar um so weniger Natrium, je länger die Zeit ihrer Bildung dauerte. Nimmt man an, dass das Natrium in Form des beschriebenen Amalgams Na_2Hg_{12} den Krystallen nur beigemengt sei, so ergiebt sich die Zusammensetzung des nach Abzug des Natriumamalgams bleibenden Kaliumamalgams der Formel K_2Hg_{24} entsprechend. — Schon Crookewitt (Jahresbericht f. 1847 und 1848, 393) stellte Kaliumamalgame dar, welchen er die Formeln K_2Hg_{25} und K_2Hg_{20} beilegte. Verf. glauben, dass der Vergleich der von ihnen dargestellten Amalgame mit einander und mit den Hyperoxyden beider Metalle:

$$K_2O_4 \text{ und } Na_2O_2;\ K_2Hg_{24} \text{ und } Na_2Hg_{12}$$

den von ihnen angenommenen Formeln einige Wahrscheinlichkeit erwerbe.

(Ann. Chem. Pharm. 159, 188.)

Umwandlung des Acetons in Milchsäure. Von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. — Verf. haben durch sechsstündiges Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser auf 200° Gährungsmilchsäure erhalten. Das Zinksalz der Säure — aus 24 Grm. Dichloraceton wurden 5 Grm. Zinksalz erhalten — stimmte völlig überein mit gährungsmilchsaurem Zink; nur in der Löslichkeit zeigte sich ein geringer Unterschied, indem 1 Theil aus Dichloraceton sich bei 18° in 42 Thln. Wasser löste, während 1 Thl. gährungsmilchsaures Zink bei der nämlichen Temperatur 51,9 Th. Wasser zur Lösung erforderte. — Das angewandte Dichloraceton siedete zwischen 115 und 117°, enthielt 7 Proc. Chlor weniger, als die Rechnung verlangt. [1])

(Ann. Ch. Pharm. 159, 247.)

Einfache Darstellung von salzsaurem Kreatinin aus Harn. Von Richard Maly. — Menschenharn wird auf ⅓ bis ¼ eingedampft, von den ausgeschiedenen Salzen abgegossen, mit Bleizucker gefällt, das überschüssige Blei durch Sodalösung oder Schwefelwasserstoff entfernt, und das entweder mit Essigsäure oder mit Soda annähernd neutralisirte Filtrat mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Der Niederschlag, der Hauptmasse nach eine Verbindung von Kreatinin mit Quecksilberchlorid, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt und abgedampft. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus starkem Alkohol erhält man salzsaures Kreatinin in weissen Krystallkrusten oder grossen harten, glänzenden Prismen. Pferdeharn ist ebenfalls verwendbar.

(Ann. Ch. Pharm. 159, 279.)

---

1) Man vergleiche Kriwaxin's Angaben über Dichloraceton (diese Zeitschr. N. F. 7, 265.) L.

Ueber die Einwirkung saurer schwefligsauer Alkalien auf einige Diazoverbindungen.

Von P. Römer.

Zu einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali wurde nach und nach salpetersaures Diazobenzol, in wenig Wasser gelöst, gesetzt; es findet hierbei eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure statt, indem die Flüssigkeit erst eine tiefrothe, dann, wenn schwefligsaures Kali im Ueberschuss vorhanden ist, eine orange-Farbe annimmt. Waren die Lösungen concentrirt genug, so gesteht beim Erkalten die ganze Masse zu einem gelb gefärbten Krystallbrei, aus dem man durch zweimaliges Umkrystallisiren glänzende, farblose Schuppen eines Kalisalzes erhält, welches bei 120° C. 7,8 Proc. H_2O verliert. Das bei 120° getrocknete Salz wurde analysirt, wodurch sich die Formel $C_6H_7N_2SO_3K$ ergab.

	Verlangt	Gefunden.
C	31,9	31,9
H	3,1	3,4
S	14,2	14,5
K	17,2	17,1
N	12,4	12,05.

Die Formel $C_6K_7N_2SO_3K + H_2O$ verlangt 7,4 Proc. H_2O. (Gefunden 7,8 Proc.)

Die Entstehung des Salzes erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6H_5N_2NO_3 : 2HKSO_3 : H_2O = C_6H_7N_2SO_3KH_2SO_4, KNO_3.$$

Die gebildetete Schwefelsäure zersetzt das schwefligsaure Kali, woher die auftretende schweflige Säure ihren Ursprung leitet. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser und Alkohol schwerlöslich. Beim Glühen mit Natronkalk entwickelte sich keine Spur Ammoniak oder Anilin. Durch Kochen mit Salpetersäure tritt der Schwefel als Schwefelsäure aus. Um die freie Säure darzustellen, zersetzte ich das Kalisalz mit Salzsäure, konnte aber beim Eindampfen keine wohlausgebildeten Krystalle erhalten.

Von anderen Salzen der Säure wurden durch doppelten Austausch das Barytsalz dargestellt, es bildet kleine weisse Kryställchen, die Krystallwasser enthalten. Ein interressantes Verhalten zeigt die Säure gegen leicht reducirbare Metallsalze. Versetzt man eine Lösung des Kalisalzes mit salpetetersaurem Silber, so scheidet sich momentan metallisches Silber pulverförmig aus, während sich die Flüssigkeit tief gelb färbt und beim Eindampfen und Erkaltenlassen gelbe spiesige Krystalle eines Silbersalzes ausscheiden, die schon bei 100° sich unter schwarz werden zersetzen. Die Analyse ergab Zahlen die ziemlich für die Formel $C_6H_6NSO_3Ag$ passten. Also wäre diese neue Säure eine isomere Verbindung mit der Sulfanilsäure. Ich bin

augenblicklich mit der sichern Feststellung der Formel für dies Salz beschäftigt. Das Quecksilbersalz, welches man unter ganz gleichen Erscheinungen aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul erhält, ist weniger gut zur Analyse geeignet, weil es schwer gut krystallisirt zu erhalten ist. Es bildet kleine gelbe Nadeln, die sehr leicht *in Wasser löslich* sind. — Die Diazobenzolsulfosäure $C_6H_4N_2SO_3$ verhält sich beim Behandeln mit saurem schwefligsaurem Kali vollständig analog. Es entwickelt sich reichlich schweflige Säure, die Flüssigkeit färbt sich rothbraun und dann gelb. Beim Eindampfen der Lösung erhält man ein Kalisalz, welches aber wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht gut von überschüssigem schwefligsaurem Kali zu befreien ist. Ich kochte desshalb mit Salzsäure, um die schweflige Säure zu entfernen, und erhielt beim Erkalten glänzende Nadeln, ohne Krystallwasser, die beim Erhitzen auf dem Platinbleche vollständig verbrennen. Die Analyse ergab Zahlen, die der Formel $C_6H_8N_2SO_3$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
C	38,3	38,0
H	4,3	4,5
S	17,0	17,3
N	15	16,4

Die Entstehung der Säure erklärt sich aus folgender Zersetzungsformel:

$$C_6H_4N_2SO_3 : 2HKSO_3 : 2H_2O = C_6H_8N_2SO_3 2KHSO_4.$$

Die Substanz zersetzt kohlensaure Salze, löst sich leicht in kochendem Wasser, wenig in Alkohol und kaltem Wasser.

Von Salzen der Säure wurden dargestellt das Baryt- und das Bleisalz, durch Lösen der betreffenden Carbonate in einer heissen wässrigen Lösung der Säure. Das Barytsalz bildet grosse spiessige Krystalle von der Formel $(C_6H_7N_2SO_3)_2Ba + 5H_2O$. Das Bleisalz stellt kleine weisse sternförmig gruppirte Krystallnädelchen vor, denen die Formel $(C_6H_7N_2SO_3)Pb + 2H_2O$ zukommt. Das Barytsalz sowohl wie das Bleisalz sind in heissem Wasser sehr leicht löslich, auch in kaltem Wasser zeigen sie noch grosse Löslichkeit, weshalb gut ausgebildete Krystalle nicht leicht zu erhalten sind. Gegen Silber- und Quecksilbersalze zeigt diese Säure dasselbe Verhalten wie die vorher Beschriebene. Diese beiden Säuren sind isomer, zeigen aber im Betreff der Stellung ihres Stickstoffs und Schwefels bedeutende Unterschiede. Die aus dem salpetersauren Diazobenzol dargestellte Säure liefert beim Erhitzen mit Natronkalk kein Ammoniak oder Anilin und giebt den Schwefel beim Kochen mit Salpetersäure als Schwefelsäure ab, während die letzt geschilderte Säure beim Glühen mit Natronkalk die Hälfte ihres Stickstoffs als Anilin abgiebt, aber beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt wird. Was die Constitution der beiden Säuren betrifft, so ist Folgendes zu bemerken. Ist die Constitutionsformel des salpetersauren Diazobenzol $C_6H_5 - N = N - ONO_2$ so lässt sich die daraus erhaltene Säure durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_6H_5-NH-NH-SO_3H.$$

Die Diazobenzolsulfosäure ist nach Kekulé

$$C_6H_4\begin{cases}N\\SO_3\end{cases}\!\!>N \text{ constituirt.}$$

Die neue Säure vielleicht:

$$C_6H_4\begin{cases}NH-NH_2\\SO_3H.\end{cases}$$

Es hat in beiden Fällen eine Anlagerung von 4 At. H stattgefunden. Warum keine Ammoniak-Entwickelung beim Glühen mit Natronkalk stattfindet ist übrigens durch obige beiden Formeln durchaus nicht erklärt. Ich bin mit der Fortsetzung dieser auf Veranlassung des Herrn Prof. Strecker begonnenen Versuche noch beschäftigt.

Tübingen, December 1871.

Ueber einige Derivate des Lepidens.

Von N. Zinin.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 7/19. Oct. 1871.)

Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ das erste Oxydationsproduct des Lepidens $C_{28}H_{20}O$ bildet sich bekanntlich sehr leicht beim Behandeln der essigsauren Lösung des Letzteren mit Salpeter- und Chromsäure. Die Wirkung der Letzteren bleibt aber hierbei nicht stehen. Man übergiesse 25 Gr. möglichst fein vertheiltes Oxylepiden mit 20 Gr. Eisessig und giesse eine Lösung von 12—15 Gr. Chromsäure in 150 Gr. Eisessig hinzu. Beim vorsichtigen Erwärmen beginnt bei 70° die Reaction, man erwärmt auf 90—95° bis die Flüssigkeit eine gelbe aber keine blaue Färbung zeigt, lässt erkalten und erhält nun grosse rhombische, fast quadratische Tafeln von *Dioxylepiden*. Man reinigt sie durch Waschen mit Eisessig, Weingeist und Umkrystallisiren aus Weingeist. So wurden bis zu 20 Gr. des neuen Körpers erhalten. Man nehme nicht zu wenig Chromsäure, ein kleiner Ueberschuss wirkt eher günstig.

Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ schmilzt bei 157° und erstarrt harzartig. Erhitzt man aber das Harz einige Zeit auf 150° so wird es wieder krystallinisch. 1 Theil desselben löst sich in 24 Thl. siedenden Alkohols von 95 Proc. Die alkoholische Lösung kann auf 1/3 eingekocht werden, ehe darin Krystalle erscheinen. Beim Erkalten der kochenden alkoholischen Lösung bleibt darin nur 1/17 des gelösten Dioxylepidens. Es löst sich in etwa der gleichen Gewichtsmenge siedenden Eisessigs, beim Erkalten krystallisirt aber fast alles aus. Durch Chromsäure zerfällt das Dioxylepiden in Benzoesäure und

Benzil; Reductionsmittel sind darauf ohne Wirkung, während dadurch Oxylepiden bekanntlich leicht in Lepiden übergeführt wird. — Selbst schwaches alkoholisches Kali wirkt spaltend ein. Das Dioxylepiden löst sich dann bei gelindem Erwärmen in einem Zehntel der Menge Alkohol, die sonst bei Siedehitze erforderlich wäre zur Lösung des Körpers. Man erhält in gleichen Mengen *Desoxybenzoin*, das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt werden kann, und *Benzoesäure:*

$$C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5KO_2.$$

Daraus ergäbe sich die rationelle Formel $C_{14}H_{10}(C_7H_5O)_2O$. Aus Desoxybenzoin konnte das Dioxylepiden bisher nicht erhalten werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass auch *Benzamaron* durch Kali in *Desoxybenzoin* und eine Säure gespalten wird. PCl_5 verwandelt das *Lepiden* in einen aus Eisessig gut krystallisirenden Körper. — *Oxylepiden* bis zum gelinden Sieden erhitzt, liefert einen *Körper*, aus welchem durch alkoholisches Kali eine *Säure* entsteht, die gut krystallisirt, bei etwa 170° schmilzt und dabei, wie es scheint, wieder in den ursprünglichen Körper übergeht.

Ueber die Oxydation tertiärer Alkohole.

Von A. Butlerow.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 7/19. Oct. 1871.)

In einer früheren Abhandlung wurde bereits hervorgehoben, dass die Oxydation tertiärer Alkohole nach einer bestimmten Regelmässigkeit verlaufen müsse. Neue Thatsachen in dieser Richtung und die Beobachtungen Popoff's über die Oxydation der Ketone gestatten nun diese Regelmässigkeiten bestimmter zu formuliren. Bei der Oxydation tertiärer Alkohole, ganz wie bei den Ketonen, bleibt ein Alkoholradical (und sind verschiedene Radicale vorhanden das einfachste oder eines der einfachsten) mit den Kohlenstoff-Atom, welches die ganze Gruppe bildet verbunden, und bildet eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. Die beiden übrigen Alkoholradicale werden jedes für sich oxydirt und geben (falls sie primär sind) Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt. *Ameisensäure* bildet sich in diesen, wie in ähnlichen Fällen, *nicht*, sondern statt dessen nur Kohlensäure. Bekanntlich liefert *Dimethyl-Aethylcarbinol* bei der Oxydation *Essigsäure* und CO_2 (?) (Popoff).

$$C(HO)\begin{cases}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{cases} + O_6 = 2C_2H_4O_2 + CH_2O_2 + H_2O.$$

Methyl-Diäthylcarbinol giebt *Essigsäure* (Butlerow).

$$C(HO)\begin{cases}CH_3\\(C_2H_5)_2\end{cases} + O_6 = 3C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Dimethylpropylcarbinol giebt *Essigsäure* und *Propionsäure* (Popoff). Daneben Ameisen- oder Kohlensäure?

$$C(HO)\begin{cases}(CH_3)_2\\C_3H_7\end{cases} + O_6 = C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + CH_2O_2 + H_2O.$$

Triäthyl-Carbinol giebt *Essig-* und *Propionsäure* (Nahapetjan):

$$C(HO)(C_2H_5)_3 + O_6 = 2C_2H_4O_2 + C_3H_6O_2 + H_2O.$$

Von dieser Gesetzmässigkeit schien das *Trimethyl-Carbinol* abzuweichen, als dessen Oxydationsproducte, in einer früheren Abdhandlung *Aceton, Essigsäure* und *Propionsäure* angegeben waren. Die Bildung des *Acetons* lässt sich als ein Zwischenproduct leicht erklären. Man hat:

1. Stadium: $C(HO)(CH_3)_3 + O_3 = CH_2O_2 + CO(CH_3)_2 + H_2O$ und
2. „ $CO(CH_3)_2 + O_3 = CH_2O_2 + C_2H_4O_2$.

In der That bleibt die Oxydation des *Dimethyl-Pseudopropyl-Carbinols* wesentlich auf der Bildung von *Aceton* stehen (Prianischnikow), indem das complicirteste Radical *Pseudopropyl* zunächst abgeschieden und seiner secundären Natur gemäss in Aceton übergeführt wird:

$$C(HO)\begin{cases}(CH_3)_2\\CH(CH_3)_2\end{cases} + O_2 = 2CO(CH_3)_2 + H_2O.$$

Die Bildung der Propionsäure aus Trimethylcarbinol widerspricht allen obigen Gesetzmässigkeiten. Bei den früheren Versuchen mit *reinem* Material wurde auf ihre Gegenwart aus der Analyse eines Silbersalzes geschlossen, dessen Zusammensetzung zwischen der des essig- und propionsauren Silbers lag.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden je 3—5 Gr. Trimethylcarbinol mit einem Gemenge von 3 Thl. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 6 Thl. H_2O (bei einem Versuche aber nur 3 Th. H_2O) angewandt. Auf 1 Thl. Trimethylcarbinol wurden 5 Thl. $K_2Cr_2O_7$ benutzt, der Alkohol in das kalte Gemisch gegossen und Letzteres 1,4 und (bei dem Versuche mit 3 Thl. H_2O) 1 1/2 Stunden lang gekocht. Hierbei entwichen stets in ansehnlicher Menge CO_2 und Butylen, namentlich beim Beginne des Kochens. In keinem Falle war die Oxydation eine vollständige. Beim Abdestilliren gingen zunächst *Aceton* und unverändertes Trimethylcarbinol über, dann folgte eine wässrige Flüssigkeit. Das Aceton haltige Oel wurde mit Pottaschelösung geschüttelt, die abgehobene Flüssigkeit sowie das wässrige Destillat mit H_2SO_4 angesäuert und abermals destillirt.[1]) Das saure Destillat wurde an $CaCO_3$ gebunden und mit $AgNO_3$ fractionirt gefällt. Die Analyse führte fast stets zur Zusammensetzung des *essigsauren Silbers:*

1) Das hierbei lästige Stossen wurde durch eingestreutes *Talkpulver* beseitigt.



	1. und 2. Versuch			3. Vers.
	1. Niederschlag	2. N.	3. N.	1. N.
Gefunden Ag	63,23	64,28	64,32	64,04
Berechnet n. F.	$AgC_2H_3O_2$	64,67		
„	$AgC_3H_5O_2$	59,60		

4. Versuch. 17 Gr. Trimethylcarbinol wurden mit 96 Gr. $K_2Cr_2O_7$, 32 Gr. H_2SO_4 und 192 Gr. H_2O eine Stunde lang gekocht. Beim Destilliren roch das erste Viertel des *wässerigen* Destillats nach höheren Fettsäuren. Es wurde getrennt aufgefangen. Die daraus erhaltenen fractionirten Fällungen des Silbersalzes enthielten: 61,83; — 60,14; — 60,36 Proc. Ag. Die beiden ersten Fällungen zusammen in H_2O gelöst, gaben eigenthümliche matte, zu Büscheln vereinigte sehr feine, farblose Nadeln, die weder dem essig- noch propion- noch isobuttersauren Silber ähnelten, auch nicht den charakteristischen Krystallen, welche ein Gemenge von Silber-Acetat und -Propionat bildet.

Das *Silbersalz* aus den übrigen drei Vierteln des wässrigen Destillats besass genau die Eigenschaften und Zusammensetzung des *essigsauren Silbers.*

5. Versuch. Dasselbe Gemisch wie im 4. Versuche, aber es wurde jetzt das *erste Zehntel* des wässrigen Destillats aufgefangen. Die daraus dargestellten fractionnirten Silbersalze enthielten 55,72 Proc.; — 59,30 Proc. Ag. Der erste Niederschlag erwies sich als völlig identisch mit *isobuttersaurem Silber* (berechnet 55,38 Proc. Ag). Der zweite Niederschlag enthielt wohl etwas *Ameisensäure,* denn er schwärzte sich beim Umkrystallisiren aus Wasser.

Demnach entsteht bei der Oxydation von Trimethylcarbinol etwas *Isobuttersäure* und die Silbersalze mit geringerem Silbergehalte als dem Silberacetat entspricht, erweisen sich als Gemenge von *essigsaurem* und *isobuttersaurem Silber.* Als diese beiden Salze für sich in Wasser gelöst wurden, krystallisirte dasselbe oben beschriebene, matte Salz in feinen Nadeln aus. Es ist bemerkenswerth, dass das essigsaure Silber seine eigenthümliche Krystallform schon beim Zusatz einer geringen Menge isobuttersauren Silbers einbüsst.

Die Bildung der *Isobuttersäure* widerspricht nicht den oben entwickelten Gesetzmässigkeiten. Es liegt hier ein neuer Fall molecularer Umlagerung vor. Es ist bekannt, dass Derivate des Trimethylcarbinols auch aus Isobutylalkohol erhalten werden (Linnemann).

Die obigen Versuche gestatten den Schluss, das tertiärer Alkohole, welche einmal die *Phenyl*gruppe enthalten, bei der Oxydation wohl *Benzoesäure* liefern werden, indem diesmal das C-Atom nicht mit dem einfachsten, sondern complicirtesten Alkoholradical (weil beständigstem) austreten wird.

Ueber Zimmtsäure.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

1. Reinigen der Zimmtsäure.

Die wie gewöhnlich aus Storax gewonnene Zimmtsäure enthält bekanntlich stets mehr oder weniger Harz beigemengt, auch ist mancher Storax benzoesäure haltig. Von *beiden* Körpern befreit man die rohe Zimmtsäure, indem man Letztere mit Wasser übergiesst, Stücke von kohlensaurem Ammonik hinzufügt und in der Kälte, unter heftigen Umrühren, stehen lässt. Dadurch bleibt die Hauptmasse des Harzes ungelöst. Die darin noch vorhandene Zimmtsäure gewinnt man durch Auskochen mit Soda, nur ist die so erhaltene Säure stärker gefärbt. Die ammoniakalische Lösung fällt man mit Salzsäure und trocknet den Niederschlag. Man kann ihn nun noch einmal mit kohlensaurem Ammoniak behandeln, einfacher ist es aber ihn ohne Weiteres zu destilliren. Die Retorte versieht man mit einem Vorstoss und kühlt dann die Vorlage nicht weiter ab. Zunächst destillirt die Benzoesäure (Siedepunct 246°) über, steigt das Thermometer bis auf 280—290°, so wechselt man die Vorlage und erhält nun reine Zimmtsäure (Siedepunct 290°). Da sehr bald ein starkes Schäumen eintritzt, so erhitzt man wesentlich die Wände der Retorte. Die Destillation wird rasch geführt und die letzten, stark gefärbten, zum Theil flüssigen Antheile getrennt aufgefangen. Aus denselben gewinnt man die gelöste Zimmtsäure durch Schütteln mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure. Die Hauptmenge der Zimmtsäure ist nur durch ein wenig anhängendes Oel verunreinigt, zu dessen Entfernung es genügt die Säure zwischen Fliesspapier auszupressen. Oder man löst sie in NH_3 und fällt mit HCl oder man krystallisirt aus Weingeist um.

2. Nitrohydrozimmtsäure.

Nach Glaser und Buchanan wird die Nitrohydrozimmtsäure beim Erhitzen weich, schmilzt vollständig bei 153° und ihre Salze sollen schwer krystallisirbar sein (diese Zeitschr. N. F. 5, 194). Eine ungenügend gereinigte Säure verhält sich in der That so. Krystallisirt man aber das Reactionsproduct der rauchenden Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure genügend oft aus Wasser um, so überzeugt man sich bald, dass dasselbe aus *zwei isomeren Säuren* besteht und ein solches Gemenge haben Glaser und Buchanan für ihre reine Säure gehalten. Die in Wasser weniger lösliche Säure wird am leichtesten rein erhalten. Es ist dies die *Para-Nitrohydrozimmtsäure* $C_9H_9(NO_2)pO_2$. Sie krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen, stark glänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunct 163—164°. Die Säure ist in kalten Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr wenig. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol und noch leichter in kochendem und krystallisirt daraus in sehr feinen Nadeln.

Während das *Barytsalz* der rohen Säure eine halbflüssige Masse

bildete, krystallisirte das Salz der reinen Säure in mikroskopischen, kleinen Nadeln. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Formel $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$.

Das *Kalksalz* $[C_9H_8(NO_2)O_2]Ca + 2H_2O$ bildet mikroskopische Krystallnadeln. Löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in siedendem.

Der *Aether* $C_9H_8(NO_2)(C_2H_5)O_2$ krystallisirt aus Alkohol in sehr kleinen, farblosen, langen, flachen Krystallen. Schmelzpunkt 33—34°. In Alkohol leicht löslich, namentlich in kochendem.

Ein Gemisch von doppelt-chromsauren Kali und Schwefelsäure wirkt heftig auf βNitro-Hydrozimmtsäure ein und liefert *Para-Nitrobenzoesäure.*

3. *Nitrozimmtsäure.*

Da die Hydrozimmtsäure beim Nitriren *zwei* Derivate liefert, so war ein Gleiches für die Zimmtsäure zu erwarten. Der Versuch hat dies vollkommen bestätigt. Auch hier haben wir zunächst nur die schwerer lösliche Modification genauer untersucht.

Nach älteren Vorschriften soll zur Nitrirung der Zimmtsäure eine *farblose,* sehr concentrirte Salpetersäure angewendet werden, um die Bildung von Oxydationsproducten, wie Benzoesäure, Nitrobenzoesäure u. s. w., zu vermeiden. Diese Vorsicht ist unnöthig. Man wendet eine rauchende Salpetersäure von 48—49° B. an und sorgt nur für gute Kühlung. Bei der ausserordentlich geringen Löslichkeit der *Para-Nitrozimmtsäure* in Alkohol wurde diese Modification bereits früher rein dargestellt. Der in Alkohol leichter lösliche Antheil, welchen frühere Beobachter für Oxydationsproducte der Zimmtsäure angesehen haben, besteht fast nur aus der *zweiten isomeren Modification der Nitrozimmtsäure.*

Para-Nitrozimmtsäure krystallistirt aus Alkohol in kleinen, feinen Krystallnadeln. Schmilzt bei 265° (nach früheren Forschern: gegen 270°). Sie ist in kochendem Aether schwerlöslich, in siedendem Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich.

Das *Baryumsalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$ hat die von E. Kopp (Jahresb. 1861, 420) angegebene Zusammensetzung. Es krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen, gelblichen Nadeln. In kaltem Wasser schwerlöslich. Das Krystallwasser entweicht fast ganz über Schwefelsäure. Die letzte Menge ($^1/_2H_2O$) erst bei 150°.

Das *Kalksalz* $[C_9H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$ bildet glänzende, flache kurze Krystallnadeln.

Der *Aethyl-Aether* $C_9H_6(NO_2)(C_2H_5)O_2$ krystallisirt aus Alkohol in feinen, sehr dünnen, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunct 138,5° (136° Mitscherlich, Ann. Ch. Pharm. 40, 303). Er ist in siedendem Aether sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich.

Durch ein Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wird die βNitrozimmtsäure in *Para-Nitrobenzoesäure* übergeführt.

4. *βNitrophenyl-Chlormilchsäure* $C_9H_8(NO_2)ClO_3$.

Diese wurde aus βNitrozimmtsäure, nach dem Verfahren von

Glaser dargestellt, durch Behandeln derselben mit unterchloriger Säure:

$C_9H_7(NO_2)O_2 + Na_2CO_3 + Cl_2 = C_9H_7(NO_2)ClNaO_3 + NaCl + CO_2$

23 Gr. der βNitrozimmtsäure wurden mit 25 Gr. krystallisirter Soda in 660 Gr. H_2O gelöst und in die auf + 2⁰ abgekühlte Lösung Chlor eingeleitet, bis Lackmuspapier deutlich gebleicht wurde. Nach 24 Stunden wurden 50 Gr. HCl zugesetzt, filtrirt und eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt schmolzen bei 166⁰. Die Säure krystallisirt gut aus Wasser. Sie ist darin schwerer löslich und beständiger als die Chlorphenylmilchsäure.

Ueber die in Obigem berührten isomeren Körper werden wir in einer folgenden Abhandlung berichten.

St. Petersburg, den 30. Nov. / 12. Dec. 1871.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Isopropylchlorür.

Von C. Friedel und R. D. Silva.

Das Isopropylchlorür wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Jodürs mit überschüssigem Quecksilberchlorid in verschlossenen Gefässen im Wasserbade bereitet. Man erhält so ein sehr reines bei 36⁰ siedendes Chlorür. Dieses wurde der Einwirkung des Chlors im Sonnenlicht ausgesetzt in einem mit Eis abgekühlten Kolben, der mit zwei Gefässen verbunden war, um die von der Salzsäure fortgerissenen Antheile zurückzuhalten. Die Einwirkung wurde, wie bei den früheren Versuchen der Verf. unterbrochen und die unter 60⁰ übergegangenen Portionen in derselben Weise behandelt. So wurde ein über 60⁰ siedendes Product erhalten, aus dem durch fractionirte Destillation zwei Hauptbestandtheile von den Siedepuncten 70⁰ und 96⁰ isolirt werden konnten. Es hatte sich nur eine sehr geringe Menge höher siedender Producte gebildet. Beide Verbindungen waren nach der Formel $C_3H_6Cl_2$ zusammengesetzt und alle ihre Eigenschaften zeigten, dass die bei 70⁰ siedende *Methylchloracetol* und die andere *Propylenchlorid* war.

	Methylchloracetol	Bei 70° siedendes Product	Propylenchlorid	Bei 96° siedendes Product
Spec. Gew. bei 0⁰	1,1058	1,1125	1,184	1,182
„ „ „ 25⁰	1,0744	1,0818	1,155	1,153

Um die Identität noch sicherer nachzuweisen, haben die Verf. 5 Grm. von jedem der beiden Producte mit benzoesaurem Silber und Aether mehrere Tage auf 100⁰ erhitzt. Die beiden ätherischen Lösungen wurden dann mit verdünnter Kalilauge gewaschen um eine

gewisse Menge von freier Benzoësäure zu entfernen und dann der Aether abdestillirt. Die eine der Röhren lieferte so eine reichliche Krystallisation des in klinorhombischen Octaëdern krystallisirenden Benzoësäure-Aethers $CH_3.C(O.C_7H_5O)_2.CH_3$, welchen der Verf. früher aus Methylchloracetol und Oppenheim aus der Jodwasserstoffverbindung des gechlorten Propylens erhalten hat. Der Inhalt der anderen Röhre hinterliess nur eine Spur von Benzoësäure und der grösste Theil des Chlorürs fand sich unverändert wieder in der ätherischen Lösung. Wenn sich Benzoësäure-Propylenäther in nachweisbarer Menge gebildet hätte, so würde dieser als zähe Flüssigkeit von hohem Siedepunct und nicht wie Meyer (Compt. rend. 59, 444 u. Jahresber. 1864, 489) angiebt, in schönen mit dem benzoësauren Aethylenäther isomorphen Krystallen zurückgeblieben sein. Das haben die Verf. beobachtet, als sie den Versuch von Linnemann wiederholten, um festzustellen, ob das Isopropylbromür mit Brom Propylenbromid oder das isomere Methylenbromacetol liefere. Das so gebildete gegen 143° siedende Bromür lieferte mit benzoësaurem Silber eine zähe Flüssigkeit, die unter einem Druck von 12—14 Mm. Quecksilber gegen 240° siedete und die Zusammensetzung $C_3H_6(O.C_7H_5O)_2$ hatte. Diese Flüssigkeit krystallisirte auch nicht als man sie mit kleinen Krystallen des Benzoësäure-Acetonäthers und des angeblichen Benzoësäure-Propylenäthers von Meyer zusammenbrachte. Auch in der Kältemischung erstarrte sie nicht. Durchaus dieselben Resultate erhielten die Verf., als sie den Versuch mit einer grossen Menge aus reinem Propylen (aus Jodallyl) bereitetem Propylenbromid wiederholten. Es ist wahrscheinlich, dass Meyer's aus Amylalkohol bereitetes Propylenbromid eine kleine Menge von Aethylenbromid enthalten hat und der von ihm beschriebene Propylenäther nur Aethylenäther gewesen ist.

Bei gemässigter Einwirkung von Chlor auf Isopropylchlorür im Sonnenlicht entstehen also zwei isomere Chloride. Von diesen herrscht das Methylchloracetol vor, jedoch ist das quantitative Verhältniss je nach den Bedingungen des Versuchs ziemlich variirend, die Quantität des Propylenchlorids schwankte zwischen $^2/_3$ und $^1/_5$ von der des Methylchloracetols.

Da eine Spur Jod die Bildung des Propylenchlorids auf Kosten des Methylchloracetols zu begünstigen schien, haben die Verf. die Einwirkung von reinem und trocknem Einfach-Chlorjod auf das Isopropylchlorür studirt. Die Reaction lässt sich nur in zugeschmolzenen Röhren bei 120° und immer nur mit kleinen Mengen ausführen. Unter diesen Verhältnissen bildet sich neben einer kleinen Menge von Jodverbindungen und höher siedender Chloride nur Propylenchlorid aber kein Methylchloracetol.

Ueber die Trennung von Kali und Natron.

Von Th. Schlösing.

(Compt. rend. 73, 1269.)

Der Verf. empfielt die von Serullas vorgeschlagene Methode der Trennung vermittelst der überchlorsauren Salze. Eine geeignete Lösung von Ueberchlorsäure stellt er sich durch Kochen von überchlorsaurem Ammonium mit verdünntem Königswasser dar. Die freie Ueberchlorsäure treibt die Salpetersäure und Salzsäure vollständig aus ihren Salzen aus, das aus dem Ammoniamsalz durch Zersetzung des Ammoniums erhaltene Gemisch von Ueberchlorsäure, Salzsäure und Salpetersäure verhält sich demnach salpetersauren Salzen und Chloriden gegenüber wie reine Ueberchlorsäure und verwandelt die Basen vollständig in überchlorsaure Salze, wenn das Aequivalaent der Säure grösser als dasjenige der Basen ist und unter der Bedingung, dass man hinreichend hoch erhitzt. Es ist desshalb nicht nothwendig, wie Serullas angiebt, überchlorsaures Silber oder Baryum anzuwenden, um das Chlor und die Schwefelsäure zu bestimmen, man kann wie gewöhnlich Chlorbaryum und salpetersaures Silber benutzen und die dadurch hinzugebrachte Salzsäure und Salpetersäure nachher durch die Ueberchlorsäure austreiben.

Das Verfahren ist folgendes: Die conc. Lösung wird in einer gewogenen Schale mit Ueberchlorsäure versetzt und verdunstet. Wenn die Masse fast trocken ist, entwickeln sich dicke, weisse Dämpfe. Das ist ein Zeichen, dass Ueberchlorsäure im Ueberschuss vorhanden und die Umwandlung der Salze eine vollständige ist. Hört diese Entwicklung auf, so lässt man erkalten, wäscht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol von 36° und decantirt durch ein kleines Filtrum. Jemehr das Natron vorherrscht, um so mehr wird davon von den Krystallen des überchlorsauren Kaliums zurückgehalten. Man löst diese desshalb von Neuem in möglichst wenig siedendem Wasser und dampft wieder zur Trockne. Ein zweimaliges Waschen mit Alkohol reicht jetzt hin um alles Natron zu entfernen. Die kleine Menge von Salz, welche beim Decantiren aufs Filtrum gelangt ist, wird in einigen Tropfen siedenden Wassers gelöst, die Lösung zu dem Salz in der Schale gebracht, wieder verdunstet, schliesslieh auf ungefähr 250° erhitzt und gewogen. Die alkoholische Lösung von überchlorsaurem Natrium wird verdunstet und das Natrium am besten als schwefelsaures Salz bestimmt. Die vom Verf. mitgetheilten Analysen zeigen, dass diese Methode sehr genaue Resultate giebt und die Trennung auch dann noch gut gelingt, wenn die eine der beiden Basen in sehr geringer Menge vorhanden ist. — Wenn die Alkalien von Schwefelsäure oder feuerbeständigen Säuren begleitet sind, müssen diese vorher auf die gewöhnliche Weise entfernt werden. Die Gegen-

wart von Kalk, Baryt und Magnesia stört die Kaliumbestimmung auf die obige Weise nicht im Geringsten und man kann desshalb sehr häufig das Kalium gleich anfangs bei der Analyse bestimmen, was namentlich in solchen Fällen, wo nur das Kalium bestimmt werden soll, von grosser Wichtigkeit ist.

Bereitung von überchlorsaurem Ammonium. Man stellt zunächst chlorsaures Natrium dar. Dieses Salz kann leicht erhalten werden, durch Zusatz von Kochsalz zu der Lösung von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium, welche man erhält, wenn man eine heisse Bleichkalklösung mit Chlor sättigt. Die Angaben, dass es schwer sei, das chlorsaure Natrium vom Chlornatrium zu trennen, sind unrichtig, wie die folgenden Löslichkeitsbestimmungen zeigen:

			ClONa	NaCl
100	Th. Wasser	lösen bei 12°	89,3	—
100	„ „	bei 12° mit einem Ueberschuss von Chlornatrium und chlorsaurem Natrium geschüttelt lösen	50,75	24,4
100	„ „	bei 122° mit einem Ueberschuss der beiden Salze in Berührung lösen	249,6	11,5
100	„ „	dieser heiss gesättigten Lösung enthalten nach dem Abkühlung auf 12° noch	68,6	11,5

Man sieht daraus, dass die bei 122° gesättigte Lösung 181 Th. reines chlorsaures Natrium abscheidet und alles Kochsalz gelöst bleibt. Die Trennung bietet desshalb keine Schwierigkeiten. — Das chlorsaure Natrium wird darauf durch Erhitzen in überchlorsaures verwandelt. Diese Umwandlung scheint noch glatter vor sich zu gehen als die des Kaliumsalzes, denn die Sauerstoff-Entwicklung hört fast ganz auf, sobald die Masse breiartig geworden ist. Das Product wird mit sehr wenig Wasser digerirt. Man erhält so eine syrupartige Lösung von überchlorsaurem Salz und die grösste Menge des Chlornatriums und des unzersetzten chlorsauren Salzes bleibt als krystallinischer Niederschlag zurück, den man auf einem Trichter abtropfen lässt. Die Lösung, in der Hitze mit einer heiss gesättigten Lösung von Salmiak vermischt, scheidet beim Erkalten grosse Krystalle von überchlorsaurem Ammonium ab. — Wenn das überchlorsaure Ammonium bei Gegenwart von Kaliumsalzen krystallisirt, wird es jedesmal Kaliumhaltig und es ist dann unmöglich, dasselbe durch Umkrystallisiren rein zu erhalten. Deshalb hat man wohl darauf zu achten, dass das chlorsaure Natrium völlig frei von Kalium ist. — Um sich von der Reinheit des überchlorsauren Ammoniums zu überzeugen, zersetzt man es mit schwachem Königswasser und dampft zur Trockne, wobei kein Rückstand bleiben darf.

Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe.

Von J. Kachler

(Ann. Chem. Pharm. 159, 281.)

1. *Salpetersaurer Campher.* Oxydirt man zur Darstellung von Camphersäure Campher mit Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. und fängt die abdestillirende Säure in einer Vorlage auf, so condensirt sich in letzterer gleichzeitig eine zweite, obenauf schwimmende Flüssigkeit. Trennt man von dieser die übergegangene, grünblau gefärbte Salpetersäure und giesst letztere in die Retorte zurück, so vermehrt sich bei der Fortsetzung der Oxydation die Menge des öligen Destillationsproductes bis zu 20 Proc. vom angewandten Campher, während gleichzeitig die Ausbeute an Camphersäure bis auf 24 Pro. vom angewandten Campher herabsinkt. Die erwähnte ölige Flüssigkeit ist eine Verbindung von Salpetersäure mit Campher. (Aeltere Beobachtungen über dieselbe sind in Gmelin's Handbuch Bd. VII, p. 322 zusammengestellt.) Zur Reinigung treibt man die aufgelösten Gase durch einen eingeleiteten Strom von trockener Kohlensäure oder Luft aus. Die dadurch völlig entfärbte Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}O)_2.N_2O_5$. Sie hat einen campherartigen, etwas säuerlichen Geruch und die Consistenz eines fetten Oeles. Beim Erhitzen geht ein kleiner Theil unverändert über, der grössere wird unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt, während etwas gefärbter Campher destillirt. Durch Wasser, Metalle, Metalloxyde, Ammoniak, Anilin, Phenol tritt sofort Abscheidung von Campher ein, während die Salpetersäure in ihrer Weise auf die genannten Körper einwirkt. Starker Alkohol und Aether lösen den salpetersauren Campher unverändert. Sättigt man ihn mit salzsaurem Gas, so wird er gelb und entwickelt beim Erwärmen den Geruch des Chlors; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° scheidet sich auch in diesem Fall der grösste Theil des Camphers aus, während ein kleiner so verändert wird, dass die Ausscheidung gelb gefärbt wird. Pottasche verändert den salpetersauren Campher nicht, rauchende Salpetersäure löst ihn in der Hitze und giebt dann die Oxydationsproducte des Camphers; rauchende Schwefelsäure löst ihn mit tiefbrauner Farbe unter starker Erhitzung und Entwicklung von rothen Dämpfen, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein dickliches, braunschwarzes, pfeffermünzartig riechendes Oel aus. Englische Schwefelsäure giebt nur eine dunkelbraune Lösung, die mit Wasser verdünnt stark gefärbten Campher fallen lässt. Der salpetersaure Campher löst auch Campher auf und verdickt sich damit. —

2. *Camphoronsäure.* Mit diesem Namen bezeichnet Verf. eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_5$, welche sich durch weiter-

gehende Oxydation der Camphersäure bildet und deshalb bei der Darstellung der letzteren gleichzeitig erhalten wird. Die nach Abscheidung der Camphersäure bis zur Syrupsdicke eingedampften Mutterlaugen gestehen manchmal nach monatelangem Stehen durch Ausscheidung von feinen Krystallblättchen zu breiiger oder fast butterartiger Consistenz. Diese rohe Camphoronsäure kann durch scharfes Auspressen, Auflösen in kochendem Wasser, Entfärben mit Kohle und mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens rein erhalten werden. Leichter noch erhält man die Camphoronsäure aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Camphersäurebereitung, welche manchmal überhaupt gar nicht zur Krystallisation zu bringen sind, durch Neutralsation derselben mit Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum. In der Kälte entsteht dadurch kein Niederschlag, in der Siedhitze aber fällt fast unlösliches camphersaures Baryum als sandiges krystallinisches Pulver aus. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln des Filtrats vom Baryumsulfat mit Aether erhält man die freie Säure. — Die krystallisirte *Camphoronsäure*, $C_9H_{12}O_5 + H_2O$, enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches noch nicht bei 100°, sondern erst beim Schmelzen der Säure, welches bei etwa 110° beginnt, entweicht. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 115° und destillirt unsersetzt. Camphoronsäure krystallisirt in blendend weissen mikroskopischen Nadeln, die nur bei sehr langsamem Verdunsten verdünter Lösungen sich zu kurzen, glasglänzenden Säulchen verdicken; löst sich sehr leicht in Wasser, Weingeist und Aether, kaum in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung röthet Lackmus stark, schmeckt anfangs etwas ranzig, hinterher stark sauer. Sie reducirt Silberlösung oder Trommer'sche Kupferlösung nicht; sie zerlegt leicht die Carbonate. — *Salze, in welchen 2 At. Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt sind*: *Ammoniaksalz*, $C_9H_{10}O_5(NH_4)_2 + H_2O$; scheidet sich aus concentrirter Lösung in wawellitartigen Krystallen aus, die bei 100° Wasser und Ammoniak verlieren. — Das *Baryumsalz*, $C_9H_{10}O_5Ba$, (bei 170° getrocknet), dargestellt durch Sättigen der Säure mit Baryumcarbonat, trocknet im Vacuum zu einer krystallinischen Masse ein. — Das *Zinksalz*, $C_9H_{10}O_5Zn + H_2O$, (bei 200° getrocknet) ist viel löslicher als das Baryumsalz, krystallisirt aus der bis zum dünnen Syrup verdampften Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln, die durch Weingeist undurchsichtig werden, die letzten Antheile des Krystallwassers entweichen erst bei einer Temperatur, bei der das Salz sich zu zersetzen beginnt. — *Salze, in welchen 3 At. Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt sind:* Das *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_5)_2Ca_3 + 4H_2O$, (bei 100° getrocknet) wird erhalten durch Sättigung einer siedenden Säurelösung mit Calciumcarbonat; krystallisirt in Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind; ist bei 320° wasserfrei. — Ein *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_5)_2Cu_3 + 4H_2O$, (bei 145° getrocknet) scheidet sich beim Erhitzen der Säurelösung mit Kupferacetat als lichtgrünes Pulver aus, welches sich beim Erkalten der Lösung wieder auflöst, daher heiss abzufiltriren

und zu waschen ist. Concentrirt man das Filtrat von diesem Salz, so scheidet sich ein etwas dunkleres, bläulich grünes Salz $(C_9H_9O_5)_2Cu + 2H_2O$ (bei 150° getrocknet) als krystallinischer Schlamm aus. — Das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_5)_2Ba_3 + 2H_2O$, (bei 100° getrocknet) ist dasjenige Salz, welches beim Kochen einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Chlorbaryum niederfällt; es ist in siedendem Wasser fast unlöslich, jedoch ein wenig löslich in Chlorammonium; nach dem Trocknen ist es ein krystallinisches, ziemlich schweres Pulver; das Salz ist bei 185° wasserfrei und kann ohne Zersetzung bis auf 265° erhitzt werden. — Bei der Analyse des in Wasser ziemlich leicht löslichen *Silbersalzes* wurden Zahlen erhalten, die nur ungefähr mit der Formel $C_9H_9O_5Ag_3$ stimmen, indem das Salz sich beim Auswaschen zersetzt; es ist ziemlich lichtbeständig, färbt sich aber beim Trocknen in höherer Temperatur bedeutend. — Das *Bleisalz* fällt auf Zusatz von Bleizucker zu der Lösung der freien Säure als gallertartiger Niederschlag, der nicht ganz unlöslich in Wasser ist und sich beim Auswaschen theilweise zu zersetzen scheint. — Die *Alkalisalze* sind sehr löslich. — *Camphoronsaures Aethyl*, $C_9H_{11}O_5C_2H_5$, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure, ist ein farbloses, etwas nach Bernsteinsäureäther riechendes Oel, welches bei 302° siedet.

Destillirt man *camphoronsaures Calcium mit Aetzkalk* gemischt, so entsteht ein zwischen 110 und 115° siedendes, dünnflüssiges Oel von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O$:

$$C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2.$$

Erhitzt man *Camphoronsäure* mit dem dreifachen Gewicht *Kaliumhydrat* bis zur Entwicklung von Wasserstoff, so entsteht neben Kohlensäure wesentlich nur zwischen 155 und 160° siedende *Buttersäure*:

$$C_9H_{12}O_5 + H_2 + H_2O = 2C_4H_8O_2 + CO_2.$$

3. *Oxycamphoronsäure*. Erhitzt man lufttrockene Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5 + H_2O$ (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) auf 130°, so entsteht neben Bromwasserstoff ein gelber Syrup, welcher sich in warmem Wasser beinahe vollständig löst; nur ein kleiner Theil bleibt als schweres gelbliches, scharf riechendes, beim Erkalten harzartig werdendes Oel zurück. Die von letzteren getrennte Lösung liefert nach dem Concentriren auf dem Wasserbad voluminöse glasglänzende Krystalle, welche durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle leicht zu reinigen sind. Dieser Körper ist eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_6$, welche Verf. *Oxycamphoronsäure* nennt:

$$C_9H_{12}O_5 + H_2O + Br_2 = C_9H_{12}O_6 + 2HBr.$$

Die Oxycamphoronsäure krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure in ausgezeichnet schönen, grossen Krystallen, die nach Ditscheiner's Messungen (man vergleiche die Originalabhandlung) den schiefprismatischen System angehören. Die krystallisirte Säure, $C_9H_{12}O_6 + H_2O$, enthält 1 Mol.

Krystallwasser, welches bei 100° entweicht: sie schmilzt bei 210° und destillirt unzersetzt. Sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, schmeckt rein und angenehm sauer und zersetzt Carbonate mit Leichtigkeit. Sie scheint zweibasisch und dreiatomig zu sein. —

Das *saure Kaliumsalz*, $C_9H_{11}O_6K + H_2O$, bildet kleine glänzende Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden. — Das *neutrale Kaliumsalz*. $C_9H_{10}O_6K_2$, (bei 130° getrocknet) trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen, sehr hygroscopischen Masse ein. — Das *Calciumsalz*, $C_9H_{10}O_6Ca$, (bei 220° getrocknet) trocknet im Vacuum zu einer amorphen, sehr hygroscopischen amorphen Masse ein. — Das *Baryumsalz*, $C_9H_{10}O_6Ba + H_2O$, (bei 100° getrocknet) fällt in perlmutterglänzenden Blättchen nieder, wenn eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Chlorbaryum erhitzt wird. — Ein *Bleisalz*, $(C_9H_9O_6)_2Pb_3 + 2H_2O$, (bei 120° getrocknet) entsteht als weisser Niederschlag durch Zusatz von basischen Bleiacetat zu einer Lösung der Säure. — Das *Silbersalz*, $C_9H_{10}O_6Ag_2$, ist in Wasser ziemlich löslich und scheint sich beim Auswaschen und Trocknen, wobei es sich stark färbt, etwas zu zersetzen. — Ausser dem oben erwähnten Bleisalz konnten keine andern Salze, in welchen drei At. Wasserstoff in einem Molecktil der Säure durch Metall vertreten sind, erhalten werden.

Die Oxycamphoronsäure bildet sich nur aus der krystallwasserhaltigen Camphoronsäure. Wird entwässerte Camphoronsänre mit Brom auf 100° erhitzt, so entsteht ein brauner Syrup, der aber in warmem Wasser gelöst und abgedampft unter Entweichen des Broms wieder die frühere Camphersäure liefert. Selbst bei 135° lässt Brom die entwässerte Camphoronsäue zum grössten Theil unverändert; nur ein kleiner Theil verwandelt sich in eine schwarzbraune harzige Masse. Giebt man vor dem Erhitzen etwas Wasser zu, so entsteht Oxycamphoronsäure. Auf Oxycamphoronsäure wirkt Brom selbst bei 150° nicht ein. Mit schmelzendem Kaliumhydrat zersetzt sich die Oxycamphoronsäure wie die Camphoronsäure. Beide Säuren werden von Salpetersäure kaum angegriffen, lassen sich auch durch Kaliumpermanganat nicht höher oxydiren, und bleiben bei Behandlung mit Natriumamalgam unverändert.

Die Camphoronsäure ist ein Oxydationsproduct der Camphersäure; sie bildet sich immer, wenn letztere mit Salpetersäure so lange gekocht wird, bis beim Erkalten keine Camphersäure mehr auskrystallisirt. Schwanert's Camphresinsäure ist ein Gemisch von Camphoronsäure und Camphersäure.

Ueber die Proteïnstoffe.

Von H. Hlasiwetz und J. Habermann.

(Ann. Ch. Ph. 159, 304.)

Verf. haben die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf verschiedene Proteïnstoffe untersucht. Die Materialien waren gereinigt und besonders sorgfältig von allem Fett befreit; das Eiweiss war Hühnereiweiss; das Caseïn nach Rochleder's Vorschrift bereitet; von Fibrin wurde theils solches, das schon Jahre lang in Weingeist aufbewahrt war, theils, und mit gleichem Erfolg, frisch bereitetes verwendet; das Pflanzeneiweiss war nach der Methode von Rüling aus Kartoffeln, das Legumin nach der von Ritthausen aus Erbsen gewonnen. Ueber Versuche mit Kleber und Gliadin werden Verf. später gesondert berichten. — Bei allen Versuchen wurden Quantiäten, welche 50 Grm. Trockensubstanz entsprachen, mit 1/2 Liter Wasser und 50 Grm. Brom in Champagnerflaschen in Wasserbad erhitzt; der Verschluss der Flaschen bestand in einem in geeigneter Weise mit Draht festgehaltenen Kautschukstöpsel, durch dessen Durchbohrung ein in eine lange zugeschmolzene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen ging. Waren die ersten eingebrachten Brommengen verschwunden, so wurde nach Abkühlnng der Flaschen die Spitze des Glasröhrchens von der Lampe aufgeweicht, dann frisches Brom zugesetzt, die Spitze wieder zugeschmolzen, weiter erhitzt, und diese Behandlung mit Brom fortgesetzt, bis schliesslich keine Einwirkung mehr erfolgte. Der Druck in den Flaschen ist nach den ersten Behandlungen mit Brom unbedeutend, später etwas grösser; es entweicht hauptsächlich *Kohlensäüre.* Bei allen Proteïnstoffen blieb nach dieser Behandlung ein unlöslicher, weiterer Einwirkung des Broms widerstehender Rückstand (A), der niemals erheblich, manchmal sehr gering war, und sich am Boden der Flaschen sammelte als braune Masse, in der oft Krystalle zu erkennen waren. Der Flascheninhalt wurde nun destillirt; das Destillat bestand aus etwas saurem Wasser und einer darin untersinkenden, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit (B); zuweilen verflüchtigten sich auch Spuren einer im Kühlrohr zu Nadeln erstarrenden, im Aeussern den Brombenzoësäuren gleichenden, über 60 Proc. Brom enthaltenden Substanz. Der Rückstand von der Destillation wurde von dem oben erwähnten unlöslichen Product (A) abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt; beim Verdunsten des Aethers blieb ein bräunlicher öliger Rückstand (C) von heftigem, zu Thränen reizenden Geruch, der oft schon nach wenigen Stunden mehr oder weniger Krystalle ansetzte. Die von dem in Aether löslichen befreite Flüssigkeit wurde nach dem Verjagen des gelösten Aethers auf etwa 70—80° erhitzt, und dann ein Schlamm von Silberoxyd eingetragen. Man erleichtert sich die spätere Filtration, wenn man

die ersten Portionen des entstehenden Bromsilbers entfernt und dann erst vollständig mit Silberoxyd neutralisirt. Die anfangs sich schnell klärende Flüssigkeit wird, wenn sie nahezu neutral ist, milchig; ist überschüssiges Silberoxyd vorhanden, so entwickelt sich ein scharfer Ammoniakgeruch. Der anfangs fallende Niederschlag ist Bromsilber, später mischt sich diesem etwas Silberphosphat bei. Es wurde stets vermieden, dass die Flüssigkeit ins Kochen kam; war die Reaction neutral, so wurde schnell abfiltrirt, das häufig von etwas reducirtem Silber getrübte Filtrat sofort mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat von Schwefelsilber auf dem Wasserbad concentrirt. In den so erhaltenen schwach gelben Flüssigkeiten entstand durch neutrales Bleiacetat in allen Fällen ein nicht sehr bedeutender bräunlich-gelber Niederschlag (D). In dem Filtrat von diesem entsteht durch basisches Bleiacetat ein lichterer, viel copiöserer Niederschlag (E), unlöslich in siedendem Wasser, aber ein wenig löslich im Fällungsmittel, weshalb ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, dann auf dem Wasserbad eingedampft; hatte dasselbe dünne Syrupsconsistenz, so erschienen meist an der Oberfläche brüchige, milchweisse Häute, in der Flüssigkeit krümelige Ausscheidungen, die sich oft so vermehrten, dass das ganze ein Brei wurde, von dem die Lauge durch Leinwand abgepresst werden musste. In einigen Fällen, in welchem es an einem gewissen Bromüberschuss gefehlt zu haben scheint, entstanden diese Ausscheidungen spärlich oder gar nicht; allein alle bisher beschriebenen Erscheinungen traten ein, wenn solche nicht zum Krystallisiren zu bringenden Massen wieder angemessen verdünnt aufs neue mit Brom und Wasser erhitzt und dann in der beschriebenen Weise weiterbehandelt wurden. Die von den krümeligen Ausscheidungen (F) abgepresste dicke Lauge wird durch absoluten Alkohol in einen löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt; man knetet sie mit oft erneuerten Mengen von Alkohol so lange durch, bis das Unlösliche so spröde und brüchig wird, dass es sich filtriren lässt. Bei Destillation des filtrirten Alkohols bleibt ein nicht sehr reichlicher Rückstand, der bald feine nadelförmige Krystalle (G) ansetzt. Das in Alkohol unlösliche erwies sich als etwas veränderte, löslich gewordene, halb umgesetzte Proteinsubstanz, aus welcher durch neue Bromirung u. s. w. alle schon beschriebenen Produkte mit Ausnahme des löslichen Rückstandes A, wieder erhalten werden konnten. Durch Wiederholung dieser Behandlung liess sich demnach jeder der untersuchten Proteinkörper total, ohne Rest zersetzen.

Die nähere Untersuchung der im vorstehenden erwähnten Produkte A bis G ergab folgendes: A ist braun, manchmal flockig, meistens pflasterartig zäh. Flockige Rückstände sind der Menge nach sehr gering, enthalten wenig Krystalle, lösen sich theilweise in Alkohol, während humöse Substanz zurückbleibt, die in Alkalien mit brauner Farbe löslich, durch Säure wieder fällbar, frei von Stickstoff, aber noch etwas bromhaltig ist. Pflasterartige Rückstände lösen sich

in warmem Alkohol; der unlösliche Theil besteht aus Bromanil und pulveriger humöser Substanz, die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine harzartige, in Alkalien lösliche Masse; kocht man diese mit schwach alkalischem Wasser am Rückflusskühler, so entweicht Ammoniak, und im Kühlrohre verdichten sich kleine Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, in heissem Weingeist löslichen Körpers, dessen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Bromgehalt der Zusammensetzung der Tribromamidobenzoesäure entspricht. Der Rückstand enthält kleine Mengen einer pechartigen Substanz, und eine dickliche, ranzig riechende, in Wasser wenig lösliche Säure, vermuthlich Capronsäure.

B besteht aus Bromoform.

C enthält Oxalsäure und Bromessigsäure, manchmal auch ein Gemisch von Mono- und Dibromessigsäure.

D enthält neben kleinen Mengen färbender organischer Substanz Oxalsäure und etwas Phosphorsäure.

E enthält Phosphorsäure und Asparaginsäure; letztere scheint von einer isomeren Säure begleitet zu sein, in welcher Verf. die noch wenig untersuchte Malaminsäure vermuthen. Asparaginsäure wurde von Ritthausen aus Legumin und von Kreussler aus Caseïn, Eiweiss und Vitellin erhalten.

F besteht aus Leucin.

G besteht aus Leucinimid.

Auch bei etwas abgeändertem Gang der Untersuchung wurden keine anderen Resultate erhalten. Niemals fanden Verf. Tyrosin; da jedoch Städeler gezeigt hat, dass Tyrosin durch Chlor völlig in Chloranil und Chloraceton verwandelt wird, so stammen das erhaltene Bromanil und die Tribromamidobenzoesäure wohl aus derselben Quelle, aus welches sonst das Tyrosin hervorgeht. Auch nach den bei Behandlung der Zuckerarten mit Brom und Wasser sich bildenden Säuren (Gluconsäure, Lactonsäure, Glycolsäure) haben Verf. vergeblich gesucht. Verf. haben deshalb untersucht, wie diese Säuren sich bei weiterer Behandlung mit Brom, Wasser und Silberoxyd verhalten und gefunden, dass beispielsweise die Gluconsäure fast gerade auf in Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure zerlegt wird.

Wenn auch die verschiedenen, von den Verf.'n untersuchten Proteïnkörper qualitativ die nämlichen Spaltungsprodukte ergeben, so werden doch qualitativ verschiedene Mengen der Zersetzungsprodukte erhalten. Verf. betrachten die Zahlen der nachstehenden Tabelle nur als annähernd richtige.

Aus 100 Theilen trockener Proteïnsubstanz wurden erhalten:

	Eieralbum.	Pflanzenalb.	Caseïn	Legumin.
Bromoform	29,9	39,1	37,0	44,9
Bromessigsäure	22,0	16,9	22,1	26,2
Oxalsäure	12,0	18,5	11,2	12,5

	Eieralbum.	Pflanzenalb.	Caseïn	Legumin.
Asparaginsäure und als Malaminsäure angenommene Säure .	23,8	23,1	9,3	14,5
Leucin (rohes)	22,6	17,3	19,1	17,9
Bromanil	1,5	1,4	0,3	1,4

Zur Constitution des Alizarins und Naphtazarins. Von Th. Petersen. Leitet man in alkoholätherische Auflösung von *Diimidohydroxylanthrachinon* einen Strom von salpetriger Säure ein (der Aetherzusatz geschah, um Alkohol zu sparen, welcher stark salpetrige Säure absorbirt), so entfärbt sich die violette Flüssigkeit nach und nach, wird endlich hellbraun, während einzelne dunkelbraune Flocken und Körner sich ausscheiden. Man vertreibt den Aether und einen Theil des Weingeistes durch Erwärmen und giesst die concentrirte Lösung in eine grössere Menge Wasser, wobei hochgelbe bis orangerothe harzige Flocken ausfallen, welche gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet werden; da sie nämlich schon in gelinder Wärme zusammenbacken, so ist deren Trocknen auf dem Filtrum in der Wärme nicht rathsam. Sie schmelzen leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein sprödes, etwas durchsichtiges braunes Glas darstellt. In höherer Temperatur sublimirt die Verbindung unter Verbreitung eines eigenthümlichen, safranartigen, gleichzeitig an Anthrachinon erinnernden Geruches in schönen gelben bis schwach hyazinthroth gefärbten, federförmig vereinigten und ästig verzweigten, anscheinend orthorhombischen, flachen Nadeln oder Blättchen von Glasglanz und grünlichgelbem Flächenschein, welche bei 142° erweichen, aber langsam zum völligen Schmelzen kommen. Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist, besonders erwärmtem (daraus in kleinen Kryställchen anschiessend), schwerer in Aether mit gelber, in conc. Schwefelsäure mit lebhaft orangerother, in kaustischem Kali mit himbeerrother Farbe (beim Stehen scheiden sich hell rothe Flocken aus). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht leicht Alizarin. Die Analysen dieses Körpers entsprechen der Formel $C_{14}H_7NO_5$, welche Verf. um so weniger als ein Oximidodihydroxylanthrachinon zu deuten ansteht, als durch Graebe und Ludwig die Ueberführung des Diimido-αNaphtols in Oximido-αNaphtol bekannt geworden ist und die salpetrige Säure unter Umständen schwach oxydirend wirkt. Wenn ferner beim Behandeln des violetten Farbstoffes mit conc. Salpetersäure alsbald Entfärbung stattfindet und aus der rothbraunen Lösung sodann durch Wasserzusatz gelbe bis orangefarbene, sehr electrische Flocken eines in Kali mit nicht besonders intensiver violettrother Farbe, übrigens auch in Wasser etwas löslichen Nitrokörpers fallen (daneben werden fette Säuren gebildet), — welcher bei der Analyse nur ein wenig mehr Kohlenstoff lieferte, wie ein Dinitrodihydroxylanthrachinon verlangt, — so erklärt sich dessen Bildung aus der Diimidoverbindung leicht. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 301.)

Ueber die Anwendung des Spectral-Apparates zur quantativen Bestimmung von Farbstoffen. Von K. Vierordt. Bei den bisher gebräuchlichen Spectral-Apparaten ist die Eintrittsspalte für das Licht von zwei Platten begrenzt: einer festen und einer beweglichen. Für den vorstehenden Zweck wird die bewegliche Platte in zwei Hälften getheilt: eine obere und eine untere. Jede dieser Platten ist mit einer feinen Mikrometerschraube versehen, deren graduirte Trommel die Breite der Eintrittsspalte genau abzulesen gestattet. Sind die beiden Spalthälften, die obere und untere, genau gleich weit, so zeigt die obere und untere Hälfte des spec-

tralen Sehfeldes in jedem Einzelbezirk genau dieselbe Lichtstärke. Wird aber vor die obere Eintrittsspalte ein diaphanes farbiges Medium gebracht, z. B. ein farbiges Glas, eine dünne Lamelle eines farbigen Körpers, ein gefärbtes organisches Gewebe, oder endlich, in einem kleinen Glaströgchen mit planparallelen Wandungen, eine Lösung irgend einer gefärbten Substanz oder die farblose Lösung eines stark fluorescirenden Körpers, so ist das Spectrum in zwei übereinander liegende Hälften von verschiedenen Lichtstärken getheilt: in das reine Spectrum der angewandten Lichtquelle, erzeugt durch die freigebliebene Spalthälfte und in das durch den vorgelegten farbigen Körper modificirte Spectrum. — Die nächste Aufgabe bei der quantitativen Bestimmung farbiger Körper auf spectralanalytischem Wege — eine Aufgabe, die man sich bisher in den chemischen Laboratorien bekanntlich noch nicht gestellt hat — besteht nun darin, in irgend welcher Region des Spectrums (während die übrigen Bezirke in der angegebenen Weise abgeblendet sind) die Absorption des Lichtes durch den vor die eine Spalthälfte gebrachten diaphanen Körper zu messen. Dies geschieht sehr einfach dadurch, dass die freigebliebene Eintrittsspalte mittelst der entsprechenden Mikrometerschraube so lange verschmälert wird, bis die Lichtstärke in der oberen und unteren Hälfte der untersuchten Spectralregion vollständig gleich ist. Ist die Lichtabsorption in den untersuchten Spectralbezirke sehr stark, so wird die freie Spalthälfte zunächst durch ein Rauchglas von bekannter verdunkelnder Kraft verlegt und sodann die völlige Gleichheit der Lichtstärken durch Veränderung der Spaltweite hervorgebracht. Die Gleichheit der Lichtstärke in beiden übereinanderliegenden Hälften des Spectrums ist sehr schnell hergestellt und damit die, nach der Durchstrahlung des vor die Spalte gebrachten gefärbten Körpers noch übrig bleibende Lichtstärke, in Procenten der ursprünglichen Lichtstärke, unmittelbar gefunden. Bei gewissen Untersuchungen ist auch die Messung des photometrischen Werthes der untersuchten Spectralregion wünschenswerth; dieselbe geschieht nach dem, in meiner Schrift „Anwendung des Spectral-Apparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes" (Tübingen 1871.) unten geschilderten Verfahren. Da das Auge bekanntlich sehr geringe Differenzen der Stärke des gleichfarbigen Lichtes zu unterscheiden vermag, so bietet die Methode alle Garantien einer genau objectiven Messung. Dieselbe gewährt somit zunächst ein einfaches Mittel, um die Absorption des Lichtes durch farbige Körper in sämmtlichen Regionen des Spectrums messen zu können; sie ist aber auch geeignet zur Bestimmung des Gehaltes jedweder Farbstofflösung. Ueber die Definition des Lichtabsorptionscoëfficienten sowie des Exstinctionscoëfficienten (E) einer Lösung, ferner des Lichtabsorptionscoëfficienten (A) des gelösten activen absorbirenden Körpers sei noch Folgendes zugefügt: der erste und dritte dieser Coëfficienten entspricht den längst üblichen Definirungen, während der Exstinctionscoëfficient in dem bekannten, von Bunsen (in dessen photochemischen Untersuchungen) eingeführten Wortsinn genommen wird. Es liess sich ein gesetzliches Verhältniss zwischen den Exstinctionscoëfficienten (E) und den Concentrationen (C) der verschieden concentrirten Lösungen einer und derselben farbigen Substanz von vornherein erwarten; $\frac{C}{E}$ ist in der That nichts anderes als der, den älteren Definirungen entsprechende Absorptionscoëfficient (A) der gelösten Substanz. Hat man also auch nur für eine einzige, beliebig auszuwählende Stelle des Spectrums den Absorptionscoëfficienten der farbigen Substanz, d. h. den Werth $\frac{C}{E}$, also den Exstinctionscoëfficienten einer einzigen ihrer Lösungen von vorher bekannter Concentrataion bestimmt, so kann man jede unbekannte Concentration C derselben Lösung finden nach der Formel $C = A \cdot E$, d. h. einfach durch Multiplication des ein- für allemal bestimmten Absorptionscoëfficienten der Substanz mit dem, am Spectral-Apparat zu

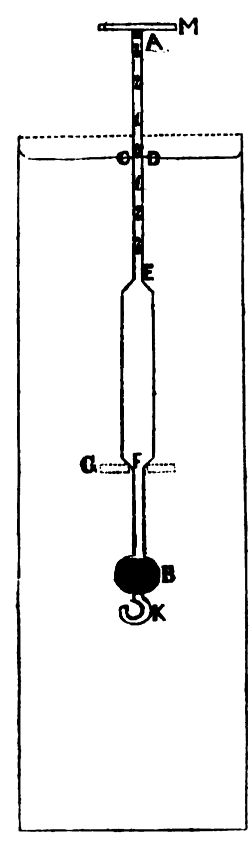
messenden Extinctionscoëfficienten der zu untersuchenden Lösung. Der Extinctionscoëfficient ist der negative Logarithmus der Lichtstärke, welche noch übrig bleibt, nach der Durchstrahlung einer Schicht des absorbirenden Mediums von 1 Centimeter Dicke. Wegen des Näheren verweist Verf. auf eine Schrift „über die Anwendung des Spectral-Apparats zur quantitativen chemischen Analyse", welche in einigen Monaten (bei L a u p p in Tübingen) erscheinen wird. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 327.)

Lösungsmittel für Indigoblau. Von H. W a r t h a. Venetianischer Terpentin löst, bis zum beginnenden Sieden erhitzt, das Indigo mit derselben blauen Farbe, wie Schwefelsäure oder Anilin. Nach dem Erkalten scheiden sich prachtvolle, kupferroth glänzende, ganz dem krystallinischen Anilinblau ähnliche Krystalle aus, welche mit dem Mikroskop im polarisirten Licht betrachtet, dunkelblau, mit himmelblauem Rande erscheinen. Von diesem Lösungsmittel lassen sich die Krystalle nach dem Erkalten mit Aether oder Alkohol leicht trennen. Ebenso gut kann siedendes Paraffin als Lösungsmittel dienen, welches den Indigo nicht mit blauer, sondern mit der prächtig rothen Farbe seines Dampfes reichlich löst (ähnlich wie Jod in Schwefelkohlenstoff die Dampffarbe zeigt). Eine etwas verdünnte Paraffinlösung des Indigotin lässt sich von einer alkoholischen Fuchsinlösung nicht unterscheiden. Nach dem Erkalten kann man die ausgeschiedenen Nadeln mit Benzol u. s. w. reinigen. Auch Petroleum löst Indigo mit carminrother Farbe; die Paraffinlösung lässt nur homogen rothes Licht durch, und zeigt dasselbe Spectrum, wie der Dampf des Indigoblau's. Eben so gut verwendbar ist Wallrath und Stearinsäure; ersterer löst das Indigotin carminviolett, letzterer mit blauer Farbe auf. Sind diese Stoffe unrein, und entwickeln beim zu s t a r k e n E r h i t z e n Acrolein, so entfärben sie eine gewisse Menge Indigotin. Aus venetianischem Terpentin krystallisirt das Indigoblau in prächtigen, lazurblauen Tafeln, und zwar von sanduhrförmiger Gestalt, während es sich aus Paraffin in langen, ungleich dicken Prismen, manchmal, besonders beim schnellen Erkalten, in rosettenförmig gruppirten Büscheln ausscheidet, welche unter dem Mikroskop vollständig die Form des sublimirten Indigo zeigen. Dass siedendes Chloroform ein ziemlich reichliches Lösungsmittel für Indigo ist, hat schon S t o k v i s vor längerer Zeit gefunden. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 334.)

Ueber das Benzoin. Von L i m p r i c h t und S c h w a n e r t. Die Verf. bestätigen die Abstammung der Benzilsäure vom Benzil, müssen aber zur Vervollständigung hinzufügen, dass unter Umständen weingeistiges Kali aus dem Benzoin Benzil erzeugt, und daher die Menge der auftretenden Benzilsäure eine etwas grössere werden kann. Es ist dieses davon abhängig, ob man das weingeistige Kali auf das Benzoin in offenen oder in verschlossenen Gefässen wirken lässt. Im ersteren Falle, wenn z. B. das Benzoin mit der Kalilösung im Digerirkolben auf dem Wasserbade erwärmt wird, zeigt die Mischung von Anfang an die dunkel violette Farbe, welche für die Lösung des Benzils in weingeistigem Kali so charakteristisch ist, und versetzt man nach einigen Stunden, ehe noch die violette Farbe verschwunden ist, mit Wasser, so fällt ein Gemenge verschiedener Substanzen, unter welchem Toluylenalkohol (orthorhombischer) und die früher beschriebenen Verbindungen, aber auch B e n z i l enthalten ist. Von dem Benzil haben die Verf. aus etwa 200 Grm. Benzoin mehrere Gramm vollkommen rein darstellen können, nachdem sie sich natürlich von der Abwesenheit desselben im angewandten Benzoin überzeugt hatten. Die Bildung des Benzils aus dem Benzoin erklärt sich aus der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, denn bei Ausführung der Operation in zugeschmolzenen Röhren wurde Benzil nie, Benzilsäure dagegen in so geringer Menge erhalten, dass nur einige Reaktionen mit ihr angestellt werden konnten,

nur so viel, dass ihre Bildung (oder vielmehr die des vorhergenden Benzils) aus der in den Röhren vorhandenen Luft abzuleiten ist. Auch beobachtet man beim Erhitzen in Röhren die violette Färbung nur zu Anfang, sie verschwindet sehr rasch wieder beim Erhitzen. Die Flüssigkeit, welche von dem mit Wasser gefällten Niederschlag getrennt ist, giebt mit Salzsäure einen aus Benzoesäure, Benzilsäure (3—4 Grm. aus 200 Grm. Benzoin) und einer dritten Verbindung bestehenden Niederschlag. Letztere ist der sogenannte Tolanalkohol, der schon mehrmals von Jena beobachtet wurde (Ann. Chem. Pharm. 155, 180.). Derselbe hatte bei Verarbeitung grosser Mengen Benzil auf Benzilsäure nur etwa 1 Grm. dieser Verbindung erhalten und musste daher von einer genaueren Untersuchung abstehen. Verf. haben nun gefunden, dass sie vom Benzoin abstammt und daher im Benzil noch etwas Benzoin vorhanden gewesen sein muss; dass ferner der vorläufig gewählte Name Tolanalkohol aufgegeben werden muss, denn die Zusammensetzung ist nicht $C_{14}H_{12}O_2$, sondern $C_{30}H_{26}O_4$ und Verf. werden diese Verbindung *Aethyldibenzoin* nennen. — Beim Auskochen des mit Salzsäure verbundenen Niederschlags mit Wasser gehen Benzoesäure und Benzilsäure in Lösung, das Aethyldibenzoin bleibt als Harz zurück, welches dann aus weingeistiger Lösung in schönen, bei 200° schmelzenden Krystallen anschiesst. Während bei Bildung des Benzils 1 Molekül Benzoin 2 Atome H verliert, geben bei Bildung des Aethyldibenzoins 2 Moleküle Benzoin 2 Atome H ab und vereinigen sich zu 1 Molekül Dibenzoin und in diesem wird noch 1 Atom H durch Aethyl ersetzt. Dass noch 1 Atom H als Hydroxyl im Aethyldibenzoin vorkommt, zeigt die Bildung von Acetyläthyldibenzoin $(C_2H_5O)(C_6H_5)_2C.CO.CO.C(C_6H_5)_2(C_2H_3O.O)$ (bei 145° schmelzende Krystalle) beim Erhitzen mit Chloracetyl. Das Aethyldibenzoin entsteht nicht aus dem Benzoin, wenn dasselbe in geschlossenen Röhren mit weingeistigem Kali erhitzt wird; aus der wässrigen Lösung des so erhaltenen Produktes fällt Salzsäure neben Benzoesäure und Spuren von Benzilsäure, die nicht krystallisirende Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$ (Ann. Chem. Pharm. 155, 100.). Es sind bis jetzt drei Verbindungen bekannt, die beim Erhitzen des Benzoins mit weingeistigem Kali durch Aneinanderlagerung von 2 Molekülen Benzoin unter Austritt von Wasser, oder Wasserstoff, oder Sauerstoff entstehen, nämlich $C_{28}H_{22}O_3$, $C_{28}H_{26}O_2$, $C_{30}H_{26}O_4$. Als vierte Verbindung reiht sich diesen das Oxylepiden an, das sich aus dem Benzoin beim Erhitzen mit Säuren bildet, mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren, wie Zinin nachwies (diese Zeitschrift 1867, 313.), oder mit verdünnter Schwefelsäure im Digerirkölbchen, nach den Versuchen der Verf. Beim Erhitzen von Oxylepiden und Benzoin mit Wasser auf 150° entsteht eine Umsetzung zu Lepiden und Benzil, neben Lepiden war aber Benzil das von Zinin gefundene Hauptprodukt. Das dicke Oel, welches dieser Chemiker bei derselben Reaction beobachtete, steht zur Oxylepydenbildung sicher in keiner direkten Beziehung. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 335.)

Ein Vorlesungsapparat. Von J. Y. Buchanan. Dieser Apparat, der dem von Gintl (d. Z. N. F. 5, 140) in der Hauptsache entspricht, ist eine hydrostatische Wage, auf der man alle in Vorlesungen vorkommenden Wägungen mit hinlänglicher Genauigkeit ausführen, und auch specifische Gewichte fester Körper, seien sie leichter, seien sie schwerer wie Wasser, bestimmen kann. Er ist, wie aus der Figur ersichtlich, ein mit einigen kleinen Veränderungen versehenes Aräometer. Am oberen, mit einem kleinen glattgeschnittenen Korkpfropfen verschlossenen Ende befindet sich ein aus Pappe angefertigter und mit Siegellack befestigter Träger M, welcher als Wageschale dient, um die Wägungen in der Luft vorzunehmen. Unter dem Beschwerer *B* befindet sich ein Haken *K*, woran man die Körper befestigt, deren Gewicht man unter Wasser ermitteln will. Das Volum des cylinderförmigen Stieles ist in Kubik-Centimeter eingetheilt und mittelst einer papiernen Scala auf demselben aufgetragen. Unbelastet sinkt das Instrument bis an den in der Mitte des Stieles beweglichen Nullpunkt der



Scala unter. Will man nun das specifische Gewicht eines beliebigen festen Körpers bestimmen, so legt man ihn zuerst auf den Träger *M* und notirt in CC. um wie viel der Stil unter Wasser gedrückt wird. Hierauf hängt man ihn an den Haken *K* und beobachtet wieder den Wasserstand. Es sei erstere Zahl *a*, letztere *b*. Das specifische Gewicht *s* ergiebt sich aus folgendem Ausdruck $s = \frac{a}{a - b}$. Wenn ein Körper am unteren Ende des Apparates befestigt wird, so drückt das oben in CC. Wasser, oder, was das nämliche ist, in Grammen ausgedrückte Gewicht, die Differenz der Gewichte der Substanz und eines gleichen Volumen Wassers aus. Ist nun die Substanz schwer als Wasser, so ist *b* positiv, und der Apparet sinkt; ist sie aber leichter, so ist *b* negativ und er schwimmt auf. In beiden Fällen giebt $\frac{a}{a - b}$ das specifische Gewicht an. Diese Art Wage eignet sich auch sehr um Gewichtsab- und Zunahme bei chemischen Processen, wie Verbrennungen, recht anschaulich zu machen; die Art der Ausführung bedarf keiner näheren Erläuterung. Da die Empfindlichkeit des Instruments nur von der Dicke des Stieles abhängt, so kann sie fast beliebig verändert werden. Seine Stabilität ist von der grössten Wichtigkeit. Sie wird nur dadurch verschafft, dass man für eine möglichst grosse Schwimmblase mit entsprechendem möglichst tief gelegenen Beschwerer sorgt. Ein Instrument, welches zu Vorlesungsversuchen vom Verf. benutzt wird, hat folgende Verhältnisse. Der ganze Apparat *AK* hat eine Länge von 80 Cm. Der Stiel *AE* ist 36 Centim. lang und 7 Millim. dick, die Blase *EF* ist 26 Centim. lang und 44 Millim. weit. Mithin beträgt das Volum des Stieles etwas über 7 CC. und die Länge eines CC. etwa 5 Cm. Dies gestattet geringe Lasten mit grösster Genauigkeit zu wiegen, daher er eher zum Ermitteln kleiner Gewichtsdifferenzen, als zur Bestimmung specifischer Gewichte sich eignet. Zum letzteren Zwecke bedient man sich eines etwas gröberen Instruments mit einem Stiele von 10 bis 12 Millim. Durchmesser. Um Körper, welche leichter sind als Wasser, in dieser Flüssigkeit zu wiegen, befestigt man sie zweckmässig nicht an dem Haken, sondern unmittelbar unter der Blase wie in der Figur. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 338.)

Ueber die Bildung und die Zersetzung einiger chlorirten Säuren. Von J. Y. Buchanan. Wenn man Monochloressigsäure oder eine der isomeren Monochlorpropriousäuren mit Wasser erhitzt, so zersetzen sie sich allmählig, und zwar um so rascher, je grösser die Wassermenge und je höher die Temperatur. Und umgekehrt, behandelt man Glycolsäure oder eine der isomeren Milchsäuren mit Salzsäure, so findet allmählich doppelte Zersetzung statt, indem unter Ausscheidung von Wasser die entsprechende chlorirte Säure gebildet wird. Die Chloressigsäurelösung, welche zu den folgenden Versuchen diente, enthielt in 10 CC. 0.324 Grm. Monochloressigsäure und zeigte ein specifisches Gewicht von 1.0124, woraus ihre Zusam-

mensetzung sich als $C_2H_3ClO_2 + 164\ H_2O$ ergiebt. Zu jedem Versuche wurden 10 CC. dieser Lösung in eine Röhre eingeschlossen und gleich in kochendes Wasser gebracht, und nach beendeter Reaction eben so rasch wieder abgekühlt. Als Maass der Zersetzung diente die Acidität der Flüssigkeit, welche man mittelst Natron- oder Barytlösung bestimmte. Der Alkaligehalt dieser Flüssigkeit wurde mit einer sehr sorgfältig bereiteten normalen Schwefelsäure festgestellt. Letztere enthielt in 1000 CC. 49 Grm. H_2SO_4, 100 CC. derselben neutralisirten 42.7 CC. Natron- und 41.8 CC. Barytlösung. Die Chloressigsäurelösung wurde im November v. J. bereitet, und obgleich sie jetzt nach vier Monaten eine geringe Opalescenz mit salpetersaurem Silber zeigt, so ist die Zersetzung doch nicht alkalimetrisch nachweisbar. Man schliesst hieraus, dass bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung unendlich langsam vor sich geht.

Folgende Tabelle enthält die Resultate von Versuchen bei 100°. In der ersten Columne findet man die Dauer des Experiments in Stunden; in der zweiten die Menge der benutzten Natron- oder Barytlösung in CC., und in der dritten die entsprechende Procentmenge zersetzter Chloressigsäure. Da Beobachtungsfehler von einem halben Procent möglich sind, so hat Verf. in dieser dritten Columne keine kleineren Bruchtheile als 0.5 gegeben.

$C_2H_3ClO_2 + 164\ H_2O$ bei 100°.

Stunden.	CC.		$C_2H_3ClO_2$ zersetzte Procente.
	Natron.	Baryt.	
0	14.70	14.40	0.0
2	15.56	—	6.0
4	16.35	—	11.0
6	16.85	—	14.5
11	18.10	—	23.0
14	18.80	—	28.0
16	19.30	—	31.5
18	19.85	—	35.0
21	20.30	—	38.0
24	20.95	—	42.5
27	21.35	—	45.0
30	22.15	—	51.5
33	22.55	—	53.5
37	22.95	—	56.0
43	23.90	—	62.5
48	24.45	—	66.0
72	—	25.40	76.5
96	—	26.20	82.0
120	27.57	—	87.5
144	28.00	—	90.5
192	28.40	—	93.0
332	28.95	—	97.0
430	29.05	—	97.5

Chemische und mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze durch Licht. Von C. Schultz-Sellack. Verf. hat in einem Luftstrom, welcher über erhitztes sonnenbeleuchtetes Jodsilber geleitet wurde, noch nicht mit Sicherheit Jod nachweisen können; ein entscheidendes Ergebniss ist für die Versuche bei Anwendung der Sommersonne zu

erwarten. Man kann Chlorsilber und Bromsilber aus der Lösung in Ammoniak, Jodsilber aus der Lösung in Jodwasserstoff, bei Abschluss des Lichtes, leicht in klaren glänzenden Krystallen erhalten. Wenn man diese Krystalle bei Gegenwart von freiem Chlor, resp. Brom und Jod, in Glasröhren eingeschlossen, dem Licht aussetzt, so findet, wie oben bemerkt ist, keine chemische Veränderung statt, man beobachtet aber eine mechanische Veränderung. Die Jodsilberkrystalle zerfallen zu Pulver, die Bromsilber- und Chlorsilberkrystalle werden trübe und verlieren ihren Glanz. Wie die Krystalle verhält sich auch die klare durchsichtige Jodsilberschicht, welche man durch Jodiren eines Silberspiegels erhält. Die frisch bereitete klare Schicht verwandelt sich im Sonnenlicht in einigen Minuten in eine gelblich graue rauhe Masse, welche im durchgehenden Licht, je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Farben zeigt; zuerst erscheint sie gelbbraun, dann dunkelbraum und sehr trübe, dann roth und grün und blau, imdem sie wieder bedeutender durchsichtiger wird, und endlich hellbläulich weiss. Die schliessliche Färbung kann übrigens, je nach der Dicke und dem Alter der Schicht, und der Intensität des Lichtes verschieden sein. Diese Farben entstehen durch Beugung des Lichtes, und sind von der Feinheit der durch das Licht bedingten Pulverung des Jodsilbers bedingt. Wenn man die Luft in den Zwischenräumen des Pulvers durch ein anderes Medium ersetzt, die Schicht mit Lack tränkt, verändern sich die Farben und verlieren meist bedeutend an Stärke. Am empfindlichsten für die mechanische Veränderung ist das Jodsilber, wenn es soeben in Joddämpfen geräuchert ist; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Baden mit verdünnter Silberlösung oder anderen jodaufnehmenden Verb. wird die Empfindlichkeit fast ganz aufgehoben, durch erneutes Räuchern mit Joddämpfen aber wieder hergestellt. Die mechanische Veränderung des Jodsilbers geschieht nur durch diejenigen Farben des Spectrums, welche das Jodsilber photographisch erregen; das Licht, welches durch eine (unempfindlich gemachte) Jodsilberschicht hindurchgegangen ist, ist deshalb fast völlig unwirksam. Man kann dieses Verhalten des Jodsilbers zur Darstellung photographischer Bilder benutzen und erhält bei Anwendung einer photographischen Negativplatte ein in der Durchsicht braun gezeichnetes Positiv. Lässt man das Licht weiter wirken, so verwandelt sich die braune Färbung in die hellbläuliche, die Schattenpartien des Bildes werden hell, das Positiv verwandelt sich in ein Negativ. Durch unterschwefligsaures Natron wird sowohl das cohärente wie das durch Licht gepulverte Jodsilber gelöst; durch Waschen mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Silber oder auch durch Ueberziehen mit einem durchsichtigen Harzlack kann man indessen diese Bilder im Licht haltbar machen. Der Lacküberzug wirkt wahrscheinlich nur, indem er die Theile des Jodsilbers so fest umschliesst, dass sie sich nicht trennen können. Diese Bilder „mechanische Jodsilberbilder" entstehen auch auf mit Jod geräuchertem Jodsilbercollodium, welches das Jodsilber schon als gefälltes feines Pulver, das mit gelbbrauner Farbe durchsichtig erscheint, enthält. Die Pulverschicht wird aber durch das Licht noch weiter zertheilt, und bei hinreichendem Belichten unter einem photographischen Negativ erhält man zunächst ein in der Durchsicht dunkelbraun gezeichnetes Positiv, welches durch schöne Farbenabstufungen hindurch zuletzt in ein Negativ übergeht. Wenn man die Schicht von Jodcollodium vor dem Baden mit Silberlösung nahezu trocknen lässt, so wird das Jodsilber in so feinen Theilchen gefällt, dass es unmittelbar ohne Lichtwirkung diese Farben zeigt. Es ist nun zu entscheiden, ob diese durch das Licht bewirkte mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze eine Rolle spielt bei dem gewöhnlichen photographischen Process. Durch hinreichendes Belichten kann man bekanntlich auf der empfindlichen Daguerre'schen Platte oder einer mit salpetersaurem Silber gebadeten Chlor-, Brom- oder Jodsilber-Collodiumplatte unmittelbar ein sichtbares Bild erhalten; dieses Bild ist nicht im unterschwefligsaurem Natron löslich, kann also durch dasselbe fixirt werden. Die Substanz dieses Bildes, welche jodärmer ist als

Jodsilber,*) zeigt die photographische Anziehung für Quecksilber- oder Silbertheilchen. Dieses chemische Bild wird durch Jodüberschuss in Jodsilber, löslich in unterschwefligsaurem Natron, übergeführt, seine Färbung verschwindet und es verliert dadurch zugleich seine photographische Eigenschaft, während das oben beschriebene mechanische Jodsilberbild grade bei Jodüberschuss entsteht, und durch denselben nicht wieder vernichtet, und für sich die photographische Eigenschaft nicht hat. Hierdurch scheint dem Verf. bewiesen, dass die mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze im photographisch empfindlichen Zustande der chemischen Veränderung zwar völlig paralell geht, aber äusserst gering ist, und dass der photographische Process wesentlich mit der chemischen Zersetzung verknüpft ist

Es ist bemerkenswerth, dass die mechanische Veränderung der Silber-Haloidsalze, die Aufhebung der Cohäsion der Molecüle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molecülen, am geringsten ist. Vielleicht findet eine ähnliche mechanische Zertheilung durch das Licht, welche bisher nur beim Realgar bekannt war, auch bei anderen lichtempfindlichen Verb. statt; anscheinend erleidet dieselbe das krystallisirte Zinnjodid und vielleicht auch das doppelchromsaure Kali. (Deut. chem, Ges. Berlin 1871, 343.)

Ueber die Bildung von Milchsäure aus Zucker ohne Gährung. Von F. Hoppe-Seyler. — Bringt man 1 Pfund Traubenzucker in einer geräumigen Retorte mit $^1/_2$ Liter Natronlauge von 1,34 spec. Gew. und dem gleichen Volum Wasser zusammen und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt bei ungefähr 96° sehr heftige Reaction ein (es ist daher gerathen, nicht grössere Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen). Die Temperatur steigt über 116°, die Flüssigkeit siedet stark, ohne dass sich Gas entwickelt, nimmt einen nicht unangenehmen Geruch an und giebt nach hinreichendem Erkalten mit der zur Neutralisation des ganzen Natrongehaltes gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Abdampfen concentrirt, beim Schütteln mit Aether: Milchsäure, wenig Brenzcatechin und andere schmierige Zersetzungsproducte an diesen ab. Durch Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt wird die Milchsäure dem Aether entzogen, das Barytsalz in das Zinksalz verwandelt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht gereinigt.

Ebenso wie der Procentgehalt an Hydratwasser erwiesen die Löslichkeitsverhältnisse des Zink- und Kalksalzes, dass diese Säure identisch ist mit der Aethylidenmilchsäure; Circumpolarisation zeigt die sehr concentrirte wässrige Lösung der Säure nicht. Da ausser der Ameisensäure fette flüchtige Säuren nicht gebildet werden, ist diese Milchsäure in mancher Hinsicht leichter zu reinigen, als die durch Gährung erhaltene, doch bleibt die Menge, welche durch Einwirkung von Alkali unter oben bezeichneten Verhältnissen (10 bis 20 pCt. des angewendeten lufttrocknen Zuckers) weit hinter der durch Gährung erhaltenen zurük.

Da Milchsäure sowie milchsaurer Kalk von Wasser bei 200° in einigen Stunden nach einigen angestellten Versuchen nicht verändert werden, so wurde untersucht, ob bei der Einwirkung von Wasser auf Zuckerarten oder auf Papier bei 200° Milchsäure gebildet wird, aber ohne Erfolg. Wurde

---

*) Dies zeigt am einfachsten der folgende Versuch: Wenn man einen auf Glas erzeugten Silberspiegel oberflächlich jodirt, so dass noch eine dünne Schicht Silber unverändert bleibt, so kann man auf der Platte durch Belichten ein Bild erzeugen, und dasselbe durch unschweifligsaures Natron fixiren. An den Stellen, wo das Licht gewirkt hat, ist die den Untergrund des Bildes abgebende Silberschicht verschwunden, *das belichtete Jodsilber muss also Jod an das Silber abgegeben haben.* Moser, welcher diese Bilder zuerst beobachtete, glaubte dass dieselben aus physikalisch verändertem Jodsilber bestehen.



eine genügende Menge Aetzmagnesia der Mischung in den Röhren vor dem Erhitzen hinzugefügt, so trat nicht die intensive Schwärzung der Zuckerarten und Abscheidung kohliger Substanz ein, aber Michsäure wurde nicht gebildet. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 346.)

Ueber einige Tolanverbindungen. Von Limpricht und Schwanert. — Die beiden Modificationen des Chlortolans haben die Verf. auf ganz anderem Wege als Zinin gewonnen. Sie entstehen beide beim Erhitzen von 1 Molecül Toluylen und 2 Molecülen Phosphorsuperchlorid (unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid auf 170° und die Angaben Zinin's in Betreff des Schmelzpunktes und der Löslichkeit, auch dass beide mit Natriumamalgam behandelt Tolan liefern, können die Verf. bestätigen. Dann haben sie noch gefunden, dass beide beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 180° Tolan neben Chlorkalium liefern; dass ihre ätherische Lösung mit Brom vermischt beim Verdunsten die unveränderte Verbindung $C_{14}H_{10}Cl_2$, und nicht etwa $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$ liefert; dass jede dieser beiden isomeren Verbindungen bei der Destillation zum Theil in die andere übergeführt wird; dass beim Erhitzen mit Eisessig und essigsaurem Silber auf 200° Acetylverbindungen nicht entstehen, sondern dergrösste Theil unverändert bleibt, nur ein Theil der bei 63° schmelzenden Verbindung in die mit dem Schmelzpunkt 153° und ebenso ein Theil von dieser in jene sich umsetzt. Bei gleicher Behandlung des Tolans mit Phosphorchlorid entstehen auch zwei, wie es scheint isomerische, Verbindungen, gelbliche, bei 137—145° schmelzende Nadeln und weisse, glasglänzende, bei 150° schmelzende Prismen; zufolge der Chlorbestimmung scheint ihre Zusammensetzung $C_{14}H_9Cl_3$ zu sein. Mit Brom bildet das Tolan ebenfalls zwei isomere Verbindungen $C_{14}H_{10}Br_2$, von welchen die eine in Schüppchen krystallisirende mit dem Schmelzpunkt 200—205° schon früher von den Verf., (Annalen der Chem. und Pharm. 145, 348.) die andere in langen, spröden Nadeln krystallisirende mit dem Schmelzpunkt 64° von Jena (dessen Inaugural-Dissertation) beschrieben wurde. — Beide Arten entstehen zugleich, aber die mit dem Schmelzpunkt 64° immer in weit geringerer Menge, wenn die ätherische Lösung des Tolans mit Brom versetzt wird. Bei mehrstündigem Erhitzen einer Modification mit Wasser auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der andern gebildet. Bei trockener Destillation wird die mit niedrigerem Schmelzpunkt zum grössten Theil in die mit höherem Schmelzpunkt verwandelt, während diese bei gleicher Behandlung fast keine Veränderung erleidet. Gegen weingeistiges Kali und Natriumamalgam zeigen beide dasselbe Verhalten, sie liefern Tolan. Mit Wasser anhaltend auf 200° und höher erhitzt, findet Zerlegung in Bromwasserstoff, Benzil und Tolan statt: $2C_{14}H_{10}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{10}O_2 + 4HBr$. Die Versuche, den Tolanalkohol darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat geliefert, selbst der Essigsäure-Tolanäther konnten nicht erhalten werden. Wird das Bromtolan mit Eisessig und eissigsaurem Silber auf 120° erhitzt, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br$ — bei 107° schmelzende weisse Krystalle — daneben Benzil und Tolan; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur die beiden letzten, wohl nach der Gleichung $2C_{14}H_{10}(C_2H_3O_2)Br + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10} + 2C_2H_4O_2 + 2HBr$. Auch beim Schmelzen der Sulfotolansäure mit Kalihydrat trat der Tolanalkohol nicht auf. Das Tolan lösst sich in rauchender und beim Erwärmen auch in englischer Schwefelsäure mit brauner Farbe, das Barium- (oder Calcium-) salz ist ebenfalls braun gefärbt, äusserst leicht löslich in Wasser und nicht zur Krystallisation zu bringen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Vermischen der Schmelze mit Salzsäure entwickelt sich schweflige Säure, und Aether entzieht der Masse jetzt ein, Benzoesäure und Phenol enthaltendes, braunes Oel. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 379.)

Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe. Von C. Schorlemmer. — Im Verlaufe seiner Untersuchungen über diese Kohlenwasserstoffe hat Verf. die folgenden dargestellt und näher untersucht; dieselben sind alle normale, d. h. die Kohlenstoffatome sind in einer einfachen Kette aneinandergereiht.

	Aus Steinöl Siedepunkte.	Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ Siedepunkte.	S. g. Alkoholradicale Siedepunkte.	Aus Mannit Siedepunkt.
C_5H_{12}	37—39°	—	—	—
C_6H_{14}	69—70°	69,5°	Dipropyl 69—71°	71,5°
C_7H_{16}	98—99°	100,5°	—	—
				Aus Methylhexylcarbinol.
C_8H_{18}	123—124°	124°	Dibutyl 123—125°	124°

Dass dieselben wirklich die ihnen zugeschriebene Constitution haben, ergiebt sich theils aus ihrer Bildungsweise; Dipropyl erhielt Verf. aus normalem Propyljodid und Dibutyl aus normalem Butyljodid. Bei den übrigen wurde dieselbe dadurch ermittelt, dass sie in Alkohole verwandelt und deren Oxydationsproducte untersucht wurden; so lässt sich z. B. der Hexylwasserstoff aus Steinöl sowohl als der aus Mannit leicht in secundären Hexylalkohol, Methylbutylcarbinol überführen, welcher bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure liefert.

In einer Mittheilung in den Ann. Chem. Pharm. 147, S. 219 hat Verf. die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution dieser Kohlenwasserstoffe besprochen. Er hat damals den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} aus Methylhexylcarbinol nicht zu den normalen gezählt, derselbe ist aber identisch mit Dibutyl, mit dem auch der von Zinke aus dem primären Octylalkohol erhaltene Kohlenwasserstoff identisch ist. Zinke hat auch Dioctyl dargestellt, welches folglich auch dieser Gruppe angehört, und es scheint Verf. wahrscheinlich, dass das von Brazier und Gosleth durch Electrolyse der Oenanthylsäure erhaltene Dihexyl ebenfalls hierher gehört. Wir kennen also jetzt die folgenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}:

	Siedepunkte gefunden im Mittel	Siedepunkte berechnet	Differenz
CH_4			
C_2H_6			
C_3H_8			
C_4H_{10}	1°	1°	
			37°
C_5H_{12}	38°	38°	
			33° = 37° — 4
C_6H_{14}	70°	71°	
			29° = 33° — 4
C_7H_{16}	99°	100°	
			25° = 29° — 4
C_8H_{18}	124°	125°	
			4 × 19°
$C_{12}H_{26}$	202°	201°	
			4 × 19°
$C_{16}H_{34}$	278°	278°	

Bei der Berechnung der Siedepunkte wurde angenommen, dass, wie es wahrscheinlich scheint, die Siedepunktsdifferenz bei den Anfangsgliedern stetig um 4° kleiner wird, bis sie in die wohlbekannte Differenz 19° übergeht. (D. chem. G. Berlin, 1871, 395.)

Zur Kenntniss der Ditolyle. Von Th. Zinke. — Zur Darstellung von Ditolyl ist Verf. vom festem Bromtoluol ausgegangen. Dasselbe wurde in wasserfreiem Aether gelöst und mit der nöthigen Menge Natrium behandelt. Hierbei ist für gute Abkühlung Sorge zu tragen, denn die Reaction wird leicht heftig; es entwickelt sich dann Wasserstoff, und eine sehr beträchtliche Menge Tuluol wird rückgebildet. Aber auch bei Anwendung von Kältemischungen und starker Verdünnung mit Aether hat Verf. nicht unbedeutende Mengen von Toluol erhalten (aus 40 Grm. Bromtoluol über 8 Grm.), ohne hierbei jedoch das Auftreten von Wasserstoff beobachten zu können. In allen Fällen wurde die erhaltene Masse mit Aether erschöpft,

der Aether und das entstandene Toluol abdestillirt, der syrupdicke zähe Rückstand in wenig Aether gelöst, mit viel Alkohol versetzt, und die Mischung bis zum Verdunsten des Aethers hingestellt. Es scheidet sich hierdurch eine grosse Menge eines festen, gelben, in Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslichen, in Alkohol schwer löslichen Körpers ab. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und der ölige, eine Menge Krystalle enthaltende Rückstand der Destillation unterworfen; es ging ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage grösstentheils zu wohl ausgebildeten Krystallen erstarrte. Durch Abgiessen und Abtropfenlassen wurden dieselben vom Oel befreit und wiederholt aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung erhält man prachtvolle, glasglänzende monokline Prismen; beim Erkalten einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung weisse aneinander gereihte Blättchen. Die Verb. ist Ditolyl $C_{14}H_{12}$. Mit Brom in ätherischer Lösung versetzt, entstand keine Ausscheidung von schwerlöslichem Stilbenbromid, sondern nur eine braunrothe Färbung der Flüssigkeit.

Das neben den Krystallen in geringer Menge erhaltene eigenthümlich aromatisch riechende Oel siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 283 bis 288° und gab bei der Analyse Zahlen, welche der Zusammensetzung des Ditolyls nahezu entsprechen (C = 91,57, H = 7,77). Mit dem von Fittig erhaltenen ist es des höheren Siedepunktes wegen (Fittig giebt 272° an) wohl nicht identisch. (Deut. chem. Ges. Berlin, 1871, 396.)

Untersuchungen über den Valeraldehyd. Von Adolf Schröder. — *Darstellung und Eigenschaften des Valeraldehyds.* Der zu dieser Arbeit benutzte Valeraldehyd war nach der Parkinson'schen Methode dargestellt. Die Rectification des mit Natriumcarbonatlösung aus dem Valeraldehyd-Natriumsulfit abgeschiedenen Aldehyds ergab folgenden Siedpunct. Von dem 200 Gr. betragenden Destillat gingen 18 Gr. von 91—92,5° C. über; 132 Gr. bei 92,5° C.; der Rest von 50 Gr. bis zu 94° C. (Höher siedende Producte traten absolut nicht auf.) Eine nochmalige Rectification der bei 93,5° destillirten Portion lieferte 128 Gr. constant bei 92,5° C. siedenden Valeraldehyd. — *Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd.* Leitet man Chlor in Valeraldehyd (Siedep. ganz unveränderlich bei 92,5° bei 758,2^{mm} Druck [spec. G. 0,768 bei 12,5°, Dampfdichte 43,06]), so lange der letztere solches noch aufnimmt (indem man die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen der Flüssigkeit im Chlorcalciumbad auf 145° C. unterstützt) und nimmt nach beendeter Reaction das überschüssige Chlor durch einen Kohlensäurestrom hinweg, so erhält man ein zwischen 180 und 215° C. siedendes Rohproduct aus dem durch häufige Rectification eine zwischen 203 und 204° C. siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{12}Cl_6O$ gewonnen wird. Die Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_6O$ ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; mit Wasser geht sie keine Verbindung ein, ebenso nicht mit Alkalisulfit; sie besitzt einen äusserst widerlichen Bockgeruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,397. Kalte Salpetersäure verändert sie nicht; rauchende verwandelt sie bei längerem Kochen in eine Nitroverb. (nicht in eine Säure), welche mit Zink und HCl eine Base giebt. Kochendes alkoholisches Natriumhydrat zerlegt $C_{10}H_{12}Cl_6O$; Chlornatrium wird in reichlicher Menge ausgeschieden und aus dem Filtrat sondert sich auf Wasserzusatz ein Oel ab. Die Rectification desselben ergiebt eine Flüssigkeit $C_{10}H_{10}Cl_4O$, die constant zwischen 208 und 210° C. siedet; sie besitzt einen menthaartigem Geruch; spec. Gewicht bei 14° C. = 1,272; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sättigt man Valeraldehyd unvollkommen mit Chlorgas (Einleiten eines langsamen Chlorstromes während 24 Stunden in eine Menge von 200 Grammen Valeraldehyd, die in einer Kältemischung stand), so entsteht neben der eben besprochenen Verb. die bei 134—135° siedende C_5H_9ClO *Chlorvaleraldehyd.* Alkohol und Ammoniak greifen den Körper mit Leichtigkeit an; in ersterem löst er sich unter beträchtlicher Wärme-

entwickelung. Mit Wasser zerlegt er sich nicht in Salzsäure und Valeriansäure, ist also nicht identisch, sondern nur isomer mit dem aus Kaliumvalerat durch Phosphoroxychlorid entstehenden Chlorvaleryl C_5H_9ClO. Mit Alkalibisulfit giebt *Chlorvaleraldehyd* eine gut krystallisirte Verbindung. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether spec. Gewicht bei 14° C. = 1,108. — *Sulfovaleraldehyd und Selenovaleraldehyd.* Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf trockenen Valeraldehyd entsteht keine Verbindung beider Verb.; die Gegenwart von Wasser ist hierzu nöthig. Eine Lösung von 1 Theil Valeraldehyd in 25 Theilen Wasser ward durch einen Schwefelwasserstoffstrom zuerst milchig getrübt, dann nach einiger Zeit in einen Krystallbrei von $C_5H_{10}S$ *Sulfovaleraldehyd* verwandelt. Der Sulfovaleraldehyd ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er krystallisirt aus heissem Aether in schneeweissen asbestartigen Krystallformen. Schmelzpunkt 69° C. Er ist von einem ausserordentlich widerlichen, auf das Hartnäckigste anhaftendem Geruche. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, stösst er, unter Zersetzung, weisse Dämpfe von unbeschreiblichem Geruche aus und verbrennt schliesslich mit blauer Flamme. Im Vacuum ist er unzersetzt sublimirbar. In analóger Weise entsteht Selenovaleraldehyd beim Durchleiten eines Stromes von Selenwasserstoffgas durch eine Lösung von Valeraldehyd in Wasser. Die Flüssigkeit trübt sich hierbei und lässt ein Oel zu Boden fallen, welches, einige Zeit der Kälte ausgesetzt, zu einer Krystallmasse von $C_5H_{10}Se$ erstarrt. Schon bei 30° C. zerlegt sich der Selenvaleraldehyd mit metallischem Quecksilber; eine Dampfdichtebestimmung war deshalb unausführbar. Gleicherweise ist er nicht umzukrystallisiren; die Lösung desselben in Äther, Alkohol, Methylalkohol zerlegt sich nach kurzer Zeit unter Zurücklassung eines Selenspiegels. Nur durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur, in einem Gasstrom aus Wasserdampf, ist eine Reinigung möglich. Man erhält ihn dadurch in schönen weissen Krystallkrusten. Der Schmelzpunct ist 56,5° C. Er ist von einem furchtbarem Geruch. Trockenes Ammoniakgas verwandelt ihn in *Selenvaleraldin.*

Valeraldin, $C_{15}H_{31}NS_2$. Durch Ueberleiten trockenen Ammoniakgases über Sulfovaleraldehyd entsteht Valeraldin ($3C_5H_{10}S + 2NH_3 = C_{15}H_{31}NS_2 + NH_4,HS$. So dargestellt ist es mit überschüssigem Ammoniak gesättigt. Man kann dieses durch einen Wasserstoffstrom fortnehmen, oder durch Lösen des Products in der fünffachen Menge Aethers und Verdunsten des letzteren im Vacuum neben Schwefelsäure. Bleibt das so völlig rein aber ölförmig erhaltene Valeraldin längere Zeit im Vacuum neben Schwefelsäure und wird dann kurze Zeit der Einwirkung der Luft und des in ihr enthaltenen feinen Staubes überlassen, so krystallisirt dasselbe. Auch als ein Strom von Blausäure über Valeraldin geleitet wurde, ging das ölförmige in krystallisirtes über, wahrscheinlich nur durch Entfernung einer kleinen Menge flüchtiger Producte. Schmelzpunkt = 41° C. Das Valeraldin ist ein ziemlich indifferenter Körper. Versuche durch Cyanwasserstoffgas, Cyangas oder Chlorcyan, Cyan in dasselbe einzuführen, liessen das Valeraldin unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in weissen farrenkrautartigen Blättern von der Härte des Wachses. Der Geruch erinnert sehr an den des Acetamids. In freier Luft destillirt es unter Zersetzung; im Vacuum ist es unzerlegt flüchtig.

Carbovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2$. Versuche, eine Verbindung von Valeraldehyd mit Schwefelkohlenstoff herzustellen, misslangen. Beide Körper blieben bei verschiedenen Versuchen, selbst beim Erhitzen auf 200° C. im zugeschmolzenen Rohr unverändert dieselben. Versetzt man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Valeraldehyd mit überschüssigem wässerigem Ammoniak und schüttelt, so sammelt sich das entstehende Carbovaleraldin sehr rasch als ein Krystallkuchen an der Oberfläche der Flüssigkeit; in gleicher Weise, aber langsamer, scheidet es sich aus einer weingeistigen Lösung von Valeraldehydammonium auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff aus.

Das Carbovaleraldin zerlegt sich zwischen 100 und 160° C. zu 4 Volumen Dampf. Der Schmelzpunkt wurde bei den Producten zweier Darstellungen zu 115,5° und 117° C. gefunden. Das Carbovaleraldin ist unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Aether; aus letzterem beim Verdunsten in weissen Krystallwärzchen anschiessend. In der Luft über 117° C. erhitzt, zersetzt es sich; im luftleeren Raum ist es sublimirbar.

Valeraldehydammonium $C_5H_{10}O.NH_3$. Die Dampfdichtebestimmung der wasserfreien Verbindung $C_5H_9(NH_4)O$ bei 160° genommen gab 52,16; die Rechnung verlangt 51,5. Das Valeraldehydammonium zeigt also die normale Dampfdichte. Eine nicht uninteressante Bestätigung des beobachteten Werthes ergab sich bei der Untersuchung der krystallwasserhaltigen Verbindung $C_5H_9(NH_4)O, 7H_2O$. Ihre Dampfdichte wurde zu 14,31 gefunden. Wenn man bedenkt, dass in diesem Falle neben 1 Mol. Aldehydammonium (2 Vol.) 7 Mol. Wasser (14 Vol.) verdampfen, so ist offenbar $16 \times 14,31 = 228,96$ das Moleculargewicht der Verbindung, und $228,96 - 7 \times 18 = 228,96 - 126 = 102,96$, das Moleculargewicht des Aldehyds und $\frac{102,96}{2} = 51,48$ das Gasvolumgewicht desselben. Rechnung 51,5. Also auch im wasserhaltigen Zustande zeigt das Valeraldehydammonium die normale Raumerfüllung von 2 Volumen.

Ganz ähnliche Verhältnisse werden bei dem Acetaldehydammonium beobachtet. Zwei Dampfdichtebestimmungen bei 100 und 160° C. ausgeführt, ergaben die Zahlen 30,33 und 30,36. Die Rechnung erfordert 30,5. Mithin erfüllt auch dieser Körper zwischen 100 und 160° C. einen Raum von 2 Volumen im Dampfzustande und muss als dem Valeraldehydammonium analog zusammengesetzt angesehen werden. Eine dritte Bestimmung des Acetaldehydammoniums bei 185° C. der Temperatur des siedenden Anilins, führte zu der Zahl 27,77 statt 30,5. Bei 185° C. tritt also bereits eine theilweise Zerlegung der Verbindung ein. Verf. führt noch folgende Dampfdichtebestimmungen an. Die Untersuchung des Acetochloralhydrates C_2Cl_3HO, H_2O führte zu der Zahl 41,08. Die Rechnung erfordert für die hier normale Raumerfüllung von 4 Volumen den Werth 41,37. Eine gleiche Bestimmung der Dampfdichte des Terpinhydrates $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ ergab die Zahl 47,28. Einer Raumerfüllung gleichfalls von 4 Volum entspricht die Zahl 47,5.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich jetzt die Dampfdichtebestimmungen ausführen lassen, haben Veranlassung zu dem Versuche gegeben, das Krystallwasser in verschiedenen Salzen statt nach dem Gewicht, dem Volum nach zu bestimmen. Sämmtliche Krystallwasserhaltige Salze geben, in die Leere des Apparates gebracht, bei höherer Temperatur ihr Wasser aus. Das Volum des Wassergases, der Druck, welcher auf ihm lastet, die Temperatur, sind die Daten, welche in bekannter, leicht auszuführender Rechnung die Bestimmung der absoluten Menge des Wassers in der angewendeten Menge der Verb. ermöglichen. Der Verf. führt einige Beispiele für solche Bestimmungen an.

Der Siedepunkt von Körpern, deren Dampfdichte im Anilindampfe ermittelt werden soll, darf bis zu 270° C. steigen, wie folgender Versuch zeigt. Cumarin, Siedepunkt 270° C., wurde auf seine Dichte im Anilindampfe untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00. In gleicher Weise ist im Wasserdampfe die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182° C. nicht überschreitet. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Gr. reinen, bei 181,5° C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 G. derselben Verbindung angestellt, führte zu dem Werth 46,07. Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0189 Gr. in einem dritten Versuche erwies sich als zu gross, um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 246.)



Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids.

Von W. Staedel.

Wie ich in einer früheren Mittheilung (d. Ztschr. N. F. VII. 197.) erwähnte, unternahm ich die Untersuchung der Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids in der Erwartung, die Bildung des Aethylenchlorids bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid constatiren zu können. Dass mir dies nicht gelungen ist, dass ich im Gegentheil glaube bewiesen zu haben, dass Aethylenchlorid nicht entsteht, habe ich an der citirten Stelle gesagt. Die von andern Chemikern beobachtete theilweise Ungenauigkeit der früheren Regnault'schen Angaben, die gechlorten Aethylchloride betreffend, veranlasste mich, die Untersuchung fortzusetzen. Dieselbe ist noch nicht abgeschlossen, aber durch eine mir erst vor Kurzem zu Gesicht gekommene vorläufige Notiz des Herrn W. Wolters (Journ. f. pr. Chem. N. F. IV. 57.) bin ich veranlasst, schon jetzt über meine bislang erhaltenen Resultate zu berichten.

Von den zahlreichen von C_2H_6 derivirenden Chlorsubstitutionsproducten sind die meisten genau untersucht und über ihre physikalischen Eigenschaften, vornehmlich über ihren Siedepunkt stimmen die Angaben der verschiedenen Chemiker überein, während über andere noch die widersprechendsten Angaben gemacht werden. Mit Sicherheit bekannt sind folgende: Aethylchlorid, C_2H_5Cl, Siedepunkt 11,5° C.; Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, Siedepunkt 84° C.; Chloräthylenchlorid, $C_2H_3Cl_3$, Siedepunkt 115° C.; Dichloräthylenchlorid, $C_2H_2Cl_4$, Siedepunkt 147° C.; Trichloräthylenchlorid, C_2HCl_5, Siedepunkt 158° C.; Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6, Schmelzpunkt 181°, Siedepunkt 181° C.; ferner Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, Siedepunkt 59° C. (entstehend aus Aldehyd und Phosphorsuperchlorid) und Dichloräthylchlorid, $C_2H_3Cl_3$, Siedepunkt 74° C. Unsere Ansichten über den Grund der Isomerie chemischer Verbindungen lassen uns noch eine weitere Verbindung für möglich halten, nämlich eine dem Dichloräthylenchlorid isomere Verbindung. Ueber diese sind die Angaben sehr verschieden; ferner ist die Frage noch immer nicht definitiv entschieden, ob das erste Chlorsubstitutionsproduct des Aethylchlorids, das Monochloräthylchlorid, identisch mit Aethylidenchlorid ist oder nicht. Die Angaben betreffend den Siedepunkt des Monochloräthylchlorids sind so abweichend von einander, dass man einen sichern Schluss daraus kaum ziehen kann. Uebrigens glaube ich, dass meine neueste Siedepunktsbeobachtung beim Monochloräthylchlorid die Wahrscheinlichkeit einer Verschiedenheit dieses vom Aethylidenchlorid ausschliesst. Ich habe nämlich, nachdem ich mein Monochloräthylchlorid durch Schütteln mit Quecksilber vom beigemengten Aethylchlorid befreit hatte (was, wie W. Wolters

angiebt (l. c.), sehr leicht geht), die ganze Menge (473 Grm.) bei 59° C. übergehen sehen, bei derselben Temperatur also, bei welcher Aethylidenchlorid siedet. Eine besonders angestellte Vergleichung von Monochloräthylchlorid (als Nebenproduct bei der Chloralbereitung erhalten) mit Aethylidenchlorid, wobei beide mit demselben Thermometer geprüft wurden, ergab absolute Identität der Siedepunkte beider ganz reinen Substanzen. Ich kann demnach auch meinerseits bestätigen, dass Monochloräthylchlorid und Aethylidenchlorid identisch sind, da sich die seither beobachtete Siedepunktsdifferenz bei meinen Verbindungen als nicht vorhanden erwies.

Was den andern bisher streitigen Punkt betrifft, so stehen sich folgende Angaben gegenüber.

Regnault glaubte, die dem Dichloräthylenchlorid isomere Verbindung unter den Händen gehabt zu haben; er hatte sie erhalten bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid und gab ihren Siedepunkt zu 102° C. an. Seitdem ist von Geuther (diese Zeitschrift N. F. VII. 147.) und neuerdings von Wolters (l. c.) das Nichtauftreten eines bei 102° C. siedenden Körpers bei der Chlorirung des Aethylchlorids behauptet werden.

Geuther suchte die fragliche Verbindung darzustellen und liess Chlor einwirken, sowohl auf unreines Monochloräthylchlorid (erhalten durch Chloriren des Aethylchlorids), als auch auf unreines Dichloräthylchlorid. In beiden Fällen erhielt er eine bei 133—136° C. siedende farblose Flüssigkeit, welcher die Formel $C_2H_2Cl_4$ zukam und die er als Dichloräthylenchlorid ansprach.

Auch ich beabsichtigte diese Verbindung darzustellen und leitete nicht getrocknetes Chlor in *reines* Dichloräthylchlorid. Durch fractionirte Destillation des von Salzsäure befreiten und getrockneten Productes konnte ich eine Zerlegung desselben in folgende Theile bewirken:

Circa $^1/_3$ der ganzen Menge, unverändertes Dichloräthylchlorid;

Circa $^1/_3$ der ganzen Menge, Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6;

Das letzte Drittel bestand aus zwei Körpern; der eine siedet bei 157—159° C. und ist C_2HCl_5, der andere siedet bei 127,5° und hat nach einer Chlorbestimmung die Formel $C_2H_2Cl_4$. Es ist dies der durch die Theorie angezeigte, bislang noch nicht dargestellte Körper, das Trichloräthylchlorid.

Das *Trichloräthylchlorid* ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und hat einen dem des Chloroform ähnlichen Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 127,5° C. (uncorrigirt).

Die Differenz der Resultate Geuther's und meiner eigenen ist mir bis jetzt noch unverständlich, da ich keinen Grund habe, an der Genauigkeit der Geuther'schen Beobachtung zu zweifeln. So viel steht übrigens fest, dass wenn auch Geuther's Verbindung als eine reine chemische Verbindung charakterisirt ist, weder diese noch meine Verbindung Dichloräthylenchlorid ist. Das

Dichloräthylenchlorid ist kürzlich von Paterno und Pisati[1]) (Nuovo Cimento [II.] IV. 401.) aus Dichloraldehyd durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid dargestellt worden; es siedet nach der Verf. sehr genauen Angabe bei 147⁰. Ihm kommt zweifellos die Formel $CHCl_2 . CHCl_2$ zu und es ist identisch mit dem von Berthelot und Jungfleisch (Jahresbericht f. 1869. 385.) durch Einwirkung von Antimonsuperchlorid auf Aetylen erhaltenen Substanz. Die Verbindung aus Dichloraldehyd ist, bei ihrer unzweifelhaften Constitution als eine Aethylenverbing, als Dichloräthylenchlorid anzusprechen, wenn anders überhaupt die Eintheilung der obengenannten Chlorverbindungen in Aethylen- und Aethylidenderivate beibehalten werden soll.

Mit der Entdeckung des bei 127⁰,5 C. siedenden Körpers wäre die noch vorhandene Lücke in der Reihe der Chlorsubstitutionsprodukte des Aethylwasserstoffs ausgefüllt, da nunmehr alle theoretisch möglichen Verbindungen bekannt sind, deren Structurformeln, wie sie in Folgendem mitgetheilt sind, wohl von keinem Chemiker angezweifelt werden.

CH_2Cl $\vert$ CH_3 ; Aethylchlorid, 11,5° C.	$CHCl_2$ $\vert$ CH_3 ; Monochloräthylchlorid od. Aethliydenchlorid, 59° C.	CH_2Cl $\vert$ CH_2Cl ; Aethylenchlorid, 84° C.
	CCl_3 $\vert$ CH_3 ; Dichloräthylchlorid, 74° C.	$CHCl_2$ $\vert$ CH_2Cl ; Monochloräthylenchlorid, 115° C.
	CCl_3 $\vert$ CH_2Cl ; Trichloräthylchlorid, 127°,5 C.	$CHCl_2$ $\vert$ $CHCl_2$; Dichloräthylenchlorid, 147° C.
	CCl_3 $\vert$ $CHCl_2$; Tetrachloräthylchlorid od. Trichloräthylen- chlorid, 158° C.	CCl_3 $\vert$ CCl_3 Chlorkohlenstoff, Schmpt. 181° C.

Nach dieser Erörterung scheint die weitere Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid oder seine Substitutionsprodukte, sowohl wie auf Aethylchlorid überflüssig zu sein. Es ist jedoch in der ganzen Frage noch ein Punkt, der genauerer Untersuchung bedarf, wenn wir die theoretisch interessante Seite der Sache klar übersehen wollen.

---

1) In Nuovo Cimento heisst der eine Verfasser Pisati und im Auszug aus der Gazeta chimica im Journ. f. pr. Chem. N. F. IV. 175. Pisali.

Mir scheint es von Interesse zu sein, zu untersuchen, welche Verbindungen entstehen, wenn man einen der genannten Körper so mit Chlor behandelt, dass nur ein Atom Wasserstoff substituirt wird. Es ist das von Interesse zur Entscheidung der Frage, ob ein Glied der sogenannten Aethylenreihe in ein solches der Aethylidenreihe übergehen könne und umgekehrt, was weiter von Wichtigkeit ist, für die Erkennung der Function eines in der Verbindung schon vorhandenen Chloratoms bei der Bestimmung des Platzes, den ein neu eintretendes Chloratom einzunehmen hat. Bei den Substitutiomsprodukten des Benzols gilt im Allgemeinen die Regel, dass das zweite Atom Chlor oder Brom das schon in der Verbindung enthaltene Atom Chlor oder Brom flieht. Bei dem Aethylchlorid ist es gerade entgegengesetzt, denn bei directer Substituirung von Wasserstoff durch Chlor lagert sich das zweite Chloratom neben das erste. In wie weit nun diese Anziehung oder Abstossung eintretender Chloratome durch schon vorhandene bei den fraglichen Körpern stattfindet, soll genau ermittelt werden. Zu diesem Behufe substituire ich in den einzelnen Chlorverbindungen ein Atom Wasserstoff nach dem andern und untersuche die entstehenden Produkte.

Es werden diese Versuche die Erklärung liefern für die Entstehung von Aethylenverbindungen beim Chloriren von Aethylchlorid, wie sie von Geuther und auch von W. Wolters beobachtet wurde, während gerade das Anfangsglied der Aethylenreihe, das Aethylenchlorid, unter den Produkten der Chlorirung des Aethylchlorids fehlt.

Tübingen, Januar 1872.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dichlorsulfosäuren.

Von Henry E. Armstrong.

(Chem. Soc. J. [2] 9, 1112.)

Dichlorphenolparasulfosäure, $C_6H_2Cl_2.OH.SO_3H$. Das Kaliumsalz dieser Säure wurde bereitet nach der vortrefflichen Methode von Kolbe und Gauhe durch Zusatz von 22 Th. gewöhnlicher conc. Salzsäure zu einer innigen Mischung von 3 Th. chlorsaurem Kalium und 10 Th. phenolparasulfosaurem Kalium in einer offenen Schale unter beständigem Rühren. Es trat heftige Reaction ein, die bald nachliess und beim Erkalten entstand eine fast feste Masse. Das auf einem Vacuumfilter von der überschüssigen Salzsäure befreite Produkt löste sich leicht in heissem Wasser und liess nur einen geringen Rückstand von Tri- und Tetrachlorchinon. Durch 2 oder 3 Krystal-

lisationen lässt sich das Kaliumsalz von Chlorkalium befreien, aber zu den meisten der folgenden Versuche wurde ein rohes Salz benutzt, von dem das Chlorkalium nur theilweise entfernt war, zu einigen sogar solches, welches nur von der überschüssigen Salzsäure befreit war. Ein sehr reines Salz kann übrigens leicht erhalten werden, wenn man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure (40 Th.) anwendet, darin ist das Kaliumsalz leicht löslich, während das Chlorkalium darin fast unlöslich ist. Letzteres kann abfiltrirt und das Kaliumsalz durch Verdunsten der Lösung erhalten werden. Beim Eindampfen der sauren Mutterlaugen werden diese regelmässig schwarz und entwickeln einen unerträglichen Geruch von Dichlorphenol. Sehr wahrscheinlich wird die Dichlorphenolparasulfosäure beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck ganz in Dichlorphenol und Schwefelsäure gespalten. — Beim Zusatz des obigen Salzes zu sehr überschüssiger Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht (200 Grm. Säure auf 50 Grm. des trocknen Salzes) fand allmählich Lösung statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentwicklung, aber unter Entwicklung von nur wenig Gas. Man liess diese Temperatur nicht über 60° steigen. Die Menge der sich ausscheidenden Nitroverbindung wurde so gross, dass zuletzt eine fast feste Masse entstand. Es wurde dann etwas kaltes Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Beim Erhitzen des Filtrats zum Sieden und nachherigem Erkalten schied sich eine weitere nicht unbeträchtliche Menge derselben Nitroverbindung in Krystallschuppen ab. Das ganze Produkt wurde gut gewaschen und dann in Kaliumsalz verwandelt. Dieses erwies sich bei sorgfältiger Prüfung durch fractionirte Krystallisation als vollständig homogen. Es wurde in Gruppen von kurzen, hellgelben, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslichen Nadeln erhalten. Eine Portion davon wurde mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und die Nitroverbindung aus viel siedendem Wasser krystallisirt. So wurde sie in glänzenden hellgelben Schuppen erhalten, die sich unter dem Mikroskop in sternartigen Gruppen von irregulären, flachen, zugespitzten Nadeln auflösten. Sie ist etwas flüchtig im Dampfstrom, mässig löslich in siedendem Wasser, aber unlöslich in kaltem. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110—111°. Die Chlorbestimmung ergab die Formel $C_6H_2(NO_2)_2Cl . OH$. Ein Vergleich mit den 5 bekannten Dinitrochlorphenolen zeigte, dass sie identisch mit dem βDinitrochlorphenol von Faust und Saame (Ann. Suppl. 7, 196., diese Zeitschr. N. F. 5, 450.) war. Ausser den von Faust und Saame beschriebenen Salzen hat der Verf. noch eine Anzahl anderer dargestellt. Das Krystallwasser bezieht sich auf lufttrockene Substanzen.

Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2Cl . OK + aq.$ krystallisirt aus heissem Wasser in Gruppen von kurzen, schönen glänzenden gelben Nadeln.

Natriumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2Cl . ONa_4 + 1\frac{1}{2}$ aq. scheidet sich aus einer heissen conc. Lösung in Büscheln von kurzen gelben Nadeln ab.

Ammoniumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2Cl . ONH_4 + 1\frac{1}{2}$ aq. Gruppen von

kurzen hellgelben Nadeln. Sehr merkwürdig wegen seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser. Es krystallisirt auf Zusatz von Ammoniak zu der selbst verdünnten Lösung irgend eines der andern Salze sofort aus.

Baryumsalz, $[C_6H_2(NO_2)_2Cl . O]_2Ba + 9^1/_2$ aq. Gruppen von schönen goldgelben, glitzernden prismatischen Nadeln, die ihren Glanz an der Luft verlieren und beim Trocknen bei 150^0 carmoisinroth werden. Die Angabe von Faust, dass das Salz nur $9H_2O$ enthalte, fand der Verf. bei wiederholten Bestimmungen nicht bestätigt.

Calciumsalz, $(C_6H_2(NO_2)_2ClO)_2Ca + 7$ aq. krystallisirt aus heissem Wasser in langen, glänzenden, flachen goldgelben Nadeln. Eins der schönsten und am meisten charakteristischen Derivate dieses Phenols.

Magnesiumsalz, $(C_6H_2(NO_2)_2ClO)_2Mg + 7—10$ aq. Gruppen von langen, haarfeinen, hellgelben Nadeln, die an der Luft ihren Glanz verlieren und im wasserfreiem Zustande tief ziegelroth sind. Der Krystallwassergehalt scheint von der Concentration der Lösung abhängig zu sein.

Kupfersalz, $(C_6H_2(NO_2)_2ClO)_2Cu + 8$ aq. Lange, haarfeine, verzweigte, seidenartige Nadeln von gelblich-grüner Farbe, die beim Trocknen dunkelbraun werden, aber an feuchter Luft wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen.

Hieraus folgt, dass dass bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf die Dichlorphenolparasulfosäure nicht allein die Gruppe SO_3H, sondern auch das eine der beiden Chloratome durch NO_2 ersetzt wird. Es war von Interesse, zu untersuchen, wie die Reaction bei niedrigerer Temperatur (I.) und bei Anwendung von schwächerer Säure (II.) verläuft.

I. Der Versuch wurde, wie oben beschrieben, wiederholt, aber die Salpetersäure vorher gut abgekühlt und Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 5^0 stieg. Nach 2stündigem Stehen war die Masse fest geworden, sie wurde mit kaltem Wasser vermischt filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich daraus eine grosse Menge des oben beschriebenen Dinitrochlorphenols ab. Die zuerst abfiltrirte feste Nitroverbindung wurde mit kohlensaurem Kali behandelt und das so entstandene Gemisch verschiedener Kaliumsalze durch fractionirte Krystallisation getrennt. So wurden drei verschiedene Körper isolirt: 1) eine verhältnissmässig kleine Menge des oben beschriebenen Dinitrochlorphenol-Kaliums, 2) kurze gelblichbraune, spröde Nadeln, woraus etwa $^2/_3$ des ganzen Produktes bestand, 3) ein orangefarbiges aus mikroskopischen hexagonalen Tafeln bestehendes Salz.

Das unter 2) aufgeführte Hauptprodukt lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure eine fast farblose Nitroverbindung, schwer löslich in siedendem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in langen, fast farblosen Nadeln krystallisirte, die mit Wasserdämpfen nicht merklich flüchtig waren. Schmelzpunkt 125^0, aber unter Zer-

setzung. Augenscheinlich ist dieses Produkt identisch mit Seifart's *Orthonitrodichlorphenol* (Ann. Suppl. 7, 198, diese Zeitschr. N. F. 5, 449.). Die Analyse der freien Verbindung und ihrer Salze bestätigte die Zusammensetzung $C_6H_2(NO_2)Cl_2 . OH$.

Natriumsalz, $C_6H_2(NO_2)Cl_2ONa + 5$ aq. Glitzernde gelbe Nadeln, leicht löslich in heissem, mässig löslich in kaltem Wasser.

Baryumsalz, $(C_6H_2(NO_2)Cl_2O)_2Ba + 4$ aq. Hellrothe, flache prismatische Nadeln, sehr leicht löslich in heissem, schwierig in kaltem Wasser. Durch langsames Verdunsten der verdünnten Lösung wurde es einmal in langen, verzweigten, irregulären hellgelben Nadeln erhalten, aber diese gingen beim Erwärmen unter Wasser in die rothen Krystalle über.

Calciumsalz, $(C_6H_2(NO_2)Cl_2O)_2Ca + 9$ aq. Lange glänzende goldgelbe Nadeln, die an der Luft rasch Wasser verlieren.

Das oben unter 3) aufgeführte Produkt gab in warmer Lösung mit verdünnter Salpetersäure nicht sofortige Fällung, aber beim Erkalten erstarrt fast das Ganze zu einer Masse von büschelförmig vereinigten hellgelben, seidenartigen Nadeln. Diese Krystalle enthielten noch Kalium. Sie waren das saure und die ursprüngliche Verbindung das neutrale Salz einer *Nitrochlorphenolsulfosäure.* Das *neutrale Kaliumsalz,* $C_6H_2(NO_2)Cl\begin{cases}OK\\SO_2OK\end{cases}$ ist wasserfrei, äusserst leicht löslich in heissem Wasser, mässig in kaltem. Das *saure Kaliumsalz,* $C_6H_2(NO_2)Cl\begin{cases}OH\\SO_2OK\end{cases} + \frac{1}{2}$ aq. bildet hellgelbe, verzweigte Büschel seidenartiger Nadeln, sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem.

Bei der Einwirkung von kalter Salpetersäure finden demnach gleichzeitig zwei Reactionen statt, bei der einen tritt die Gruppe NO_2 ein und die Gruppe SO_3H aus, bei der zweiten wird ein Chloratom einfach durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

II. Darauf wurde eine Reihe von Versuchen mit verdünnter Salpetersäure ausgeführt. Wenn zu einer gesättigten Lösung des dichlorphenolparasulfosauren Salzes in der Kälte ein dem Kaliumsalze gleiches Gewicht Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht gesetzt wird, findet Reaction unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt und es scheidet sich eine Nitroverbindung ab, die nahezu reines *Orthonitrodichlorphenol* ist. Das Filtrat davon gab nach dem Erhitzen wie früher eine Quantität Dinitrochlorphenol. Wird die Salpetersäure zu der vorher auf 50—60° erhitzten Lösung gesetzt, so steigt die Temperatur noch höher und das Produkt ist ein Gemenge von *Orthonitrodichlor-* und *Dinitrochlorphenol.* Wenn endlich die Mischung nach dem Zusatz der Säure zum Sieden erhitzt wird, besteht das Produkt fast ganz aus Dinitrochlorphenol.

Dichlorphenolmetasulfosäure. Die Kaliumsalze der beiden aus Phenol entstehenden Sulfosäuren wurden nur roh von einander getrennt und das metasulfosaure Salz, welches aber noch parasulfosaures enthielt, wie oben mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelt. Auch das gebildete dichlorphenolsulfosaure Salz wurde nicht isolirt, sondern das Produkt direkt mit Salpetersäure behandelt, die entstandenen Nitroverbindungen in Kaliumsalze verwandelt und diese durch fractionirte Krystallisation getrennt. So wurden drei verschiedene Verbindungen erhalten: 1) das Kaliumsalz des oben beschriebenen Dinitrochlorphenols, 2) das Kaliumsalz von Orthonitrochlorphenol und 3) ein prächtiges rothes Salz. Um das letztere rein zu erhalten, wurde die Mutterlauge von 1) und 2), die beide in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und das Produkt in einem Dampfstrom destillirt. Der überdestillirte Körper wurde dann wieder in Kaliumsalz verwandelt und dieses dann umkrystallisirt. Durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure lieferte es ein *Nitrodichlorphenol* in Form eines gelben krystallinischen, in Wasser kaum löslichen Pulvers, welches bei 121—122° schmolz, aber leicht schon unter dieser Temperatur sublimirte. Diese Verbindung ist identisch mit der von Fischer (Ann. Suppl. 7, 180) durch Nitrirung von Dichlorphenol und von Schmidt und Glutz (Berl. Berichte 2, 52) durch Chlorirung von Nitrophenolparasulfosäure erhaltenen.

Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)Cl_2OK$. Lange, flache, glänzende Nadeln von prachtvoller tiefrothe Farbe, sehr ähnlich dem Chromsäure-Anhydrid, im reflectirten Lichte mit schön grünem Metallglanz. Leicht löslich in heissem, mässig in kaltem Wasser.

Baryumsalz, $(C_6H_2(NO_2)Cl_2O)_2Ba + 2$ aq. Bündel von röthlich orangefarbigen, kurzen, haarfeinen Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich.

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass dieses Nitrodichlorphenol, welches in beträchtlicher Menge erhalten wurde, das einzige Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenolmetasulfosäure ist. Ein entsprechendes Dinitrochlorphenol wurde nicht erhalten und auch alle Versuche, das Dichlornitrophenol in Dinitromonochlorphenol zu verwandeln, waren vergeblich.

Nitrochlorphenolsulfosäure. Wenn das oben beschriebene Kaliumsalz dieser Säure für sich oder selbst in wässriger Lösung mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht gelinde erwärmt wird, wird es leicht in Dinitrochlorphenol vom Schmelzpunkt 110—111° verwandelt. Bei der Einwirkung von Chlor auf die kalte wässrige Lösung wird *Nitrodichlorphenol* gebildet, welches sich als gelbes Pulver abscheidet. Das Produkt wurde zuerst im Dampfstrom destillirt, dann in Kaliumsalz verwandelt. Dieses krystallisirte in flachen, tief rothen Nadeln mit Dichroismus, die von dem gleich zusammengesetzten, durch Nitrirung von Dichlorphenol erhaltenen Kaliumsalze nicht zu unterscheiden sind. Das mit verdünnter Salpetersäure daraus abgeschiedene Phenol

schmolz bei 122—123°. das aus Dichlorphenol bei 121—122°. Das *Kaliumsalz,* $C_6H_2(NO_2)Cl_2OK$ war wasserfrei.

Einwirkung von Salpetersäure auf Orthonitrodichlorphenol. Mononitrodichlorphenol löst sich leicht in warmer Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, aber bei nachherigem Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert wieder ab. Mit einer Säure von 1,45 spec. Gewicht wurde ein gleiches Resultat erhalten, nur dass in diesem Falle eine ansehnliche Menge vollständig zersetzt wurde unter Entwicklung rother Dämpfe. Rauchende Säure von 1,5 spec. Gewicht bewirkte diese Zersetzung noch rascher. Bei mehrstündigem Digeriren mit rauchender Salpeter- und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachherigem Verdünnen mit viel Wasser wurde eine kleine Quantität eines harzigen Körpers erhalten, der bei der Destillation im Dampfstrom lange gelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 120° lieferte. Diese lösten sich leicht in Ammoniak zu einer sich rasch braun färbenden Lösung, aus welcher Essigsäure einen braunen, humusartigen Körper fällte. Der Verf. hält diese Nadeln für Dichlorchinon, $C_6H_2Cl_2O_2$, für welche Formel auch eine Chlorbestimmung annähernd passte. — Die Umwandlung des Mononitrodichlorphenols in Dinitromonochlorphenol gelingt nur, wenn man zu einer gesättigten siedenden Lösung desselben eine kleine Menge Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht setzt, noch 2—3 Minuten kocht und dann abkühlt durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser. Es scheidet sich nach und nach eine krystallinische Masse ab, welche den Schmelzpunkt 110—111° und alle charakteristischen Eigenschaften des Dinitrochlorphenols besitzt.

Zersetzung des Orthonitrodichlorphenols durch Hitze. Wie bereits oben erwähnt, wird dieser Körper bei seinem Schmelzpunkt zersetzt. Er nimmt dabei eine gelbrothe Farbe an, entwickelt Gas, welches aus 1,4 Proc. Stickstoff und 98,6 Proc. Stickoxyd besteht und in dem kälteren Theile der Röhre condensirt sich zuerst Wasser und später eine in langen gelben Nadeln sublimirende Substanz. Dabei bleibt eine schwarze, harzige, spröde, in Wasser und Alkalien unlösliche, in Alkohol etwas lösliche Materie zurück. Der Verf. glaubt, dass die Zersetzung nach der Gleichung

$$2C_6H_2(NO_2)Cl_2OH = \underset{\text{Dichlorchinon}}{2C_6H_2Cl_2O_2} + H_2O + N + NO$$

stattfindet.

Zum Schluss macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass die theoretischen Analysen, welche Petersen vor Kurzem (Ann. Ch. Pharm. 157, 171) über die Constitution dee Nitrochlorphenole publicirt hat, nicht richtig sein können. Petersen nimmt für die beiden Körper, Nitrodichlorphenol (Schmelzpunkt 125°) und Dinitrochlorphenol (Schmelzpunkt 110—111°), welche der Verf. durch Nitriren der Dichlorphenolparasulfosäure erhielt, die Constitution

		1	2	3	4	5	6
(α-Ortho)nitrodichlorphenol	C_6	OH	NO_2	Cl	Cl	H	H
(α-Ortho)chlordinitrophenol	C_6	OH	Cl	H	H	NO_2	NO_2

an. Die obigen Versuche beweisen unzweifelhaft, dass das Orthonitrodichlorphenol diese Constitution nicht haben kann. Freilich muss die Nitrogruppe darin in der Orthostellung (2) befindlich sein wegen der Bildung aus Orthonitrophenol (Seifart) und es spricht dafür auch die leichte Umwandlung in Dichlorchinon und die Leichtigkeit, mit welcher es beim Erhitzen unter Stickoxyd-Entwicklung zersetzt wird. Aber in der Dichlorphenolparasulfosäure, aus welcher es entstanden ist, steht die Gruppe SO_3H in der Parastellung (4) und es ist deshalb unmöglich, dass das eine der beiden Chloratome an Ort (4) stehen kann, wenn keine moleculare Umlagerung stattgefunden hat.

Isomere Dinitrophenole.

Von Henry E. Armstrong.

In dem mir heute zugekommenen Hefte dieser Zeitschrift (N. F. VII. 452.) findet sich eine kurze Notiz von Herrn W. Schneider über einen, bei der Nitration des flüchtigen Nitrophenols, gleichzeitig mit dem bekannten Dinitrophenol entstehenden isomeren Körper. Schon im Mai vorigen Jahres habe ich in einer der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgelegten vorläufigen Notiz auf die Bildung eines iso meren Dinitrophenols (Dt. chem. Ges. Berlin, IV. 531.) bei der Be reitung des Dinitrophenols nach der Vorschrift von Kolbe aufmerksam gemacht, da aber die Reindarstellung dieses Isomeren — welches, wie ich seitdem gefunden, ein constanter Begleiter des auf irgend welche Weise aus Phenol bereiteten (α)Dinitrophenols ist — sehr durch die Gegenwart harzartiger Produkte erschwert wurde, wandte ich mich zu der Untersuchung der aus den beiden Mononitrophenolen entstehenden Nitrationsprodukte, in der Hoffnung, es noch leichter auf diese Weise zu erhalten. Es stellte sich auch bald heraus, dass, obschon immerhin in verhältnismässig kleiner Menge, es sehr rein auf diese Weise zu erhalten war.

Dieser Weg wurde daher eingeschlagen, aber durch anderweitige Arbeiten verhindert, ist es mir erst vor Kurzem gelungen, eine zur Untersuchung genügende Menge zu erhalten.

Dieses (β)Nitrophenol schmilzt schon unter Wasser, worin es viel löslicher ist, als die bekannte (α)Modification, auch lässt es sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen; seine Salze sind durchgängig von dunklerer Farbe, als die entsprechenden aus αDinitrophenol, besonders charakteristisch ist das Magnesiumsalz, welches schön roth ist und die Erkennung der Gegenwart dieser isomeren Verbindung

aufs schärfste sofort ermöglicht. Meine vorigen Angaben (a. a. O.) bezogen sich auf ein noch immer durch αDinitrophenol verunreinigtes Produkt.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche, sowohl des Verhaltens des βDinitrophenols gegen Chlor und Salpetersäure werde ich in einer bald hier erscheinenden Mittheilung geben.

London Institution, 31. Januar 1872.

Ueber Dinitrophenole.

Von H. Hübner und Werner Schneider.

Ein Dinitrophenol wurde bekanntlich zuerst von Laurent (Ann. Chem. Pharm. 43, 213.) bei seiner Untersuchung des Phenols aus Steinkohlentheer abgeschieden. Die von ihm beschriebene Säure stimmt in ihren Eigenschaften mit dem bekannten αDinitrophenol überein. Laurent stellte mehrere Salze von dem αDinitrophenol dar und giebt von dem Barytsalze an, dass man dasselbe in zwei Krystallgestalten erhalten könne, in gelben Nadeln und ansehnlichen rothen Prismen. Griess (Ann. Chem. Pharm, 113, 214.) hat später ein Dinitrophenol durch Reduktion der Pikrinsäure erhalten, von dem Körner gezeigt hat, dass es mit dem αDinitrophenol identisch ist.

In neuester Zeit hat Körner (Kekulé, Lehrbuch, 3, 42. Diese Zeitschr. 4, 322.) das Verhalten der beiden Mononitrophenole gegen Salpetersäure untersucht. Von beiden Nitrophenolen führt er an, dass sie nur ein αDinitrophenol gäben. Diese Angabe ist aber nicht ganz richtig. Aus dem flüchtigen Nitrophenol entstehen 2 isomere Dinitrophenole, von welchen das eine mit dem aus dem nicht flüchtigen Dinitrophenol entstehenden gleich ist.

Diese beiden Dinitrophenole bilden zwei Reihen sehr schöner und sehr verschiedener Salze.

Ehe wir diese Beobachtungen (diese Zeitschr. 7, 452.) gemacht hatten, hat bereits Armstrong (Deut. chem. Ges. Berlin, 4, 531.) eine kurze Mittheilung über ein neues Dinitrophenol veröffentlicht.

Er giebt von seiner Verbindung an, dass sie bei ungefähr 90° schmelze und ein Kaliumsalz in lichtbraunen körnigen Massen bilde.

Da aber unser neues Dinitrophenol bei 64° schmilzt, also ungefähr 26° niedriger, als die eben angeführte Verbindung und das Kaliumsalz unsrer Verbindung eines der schönsten Salze darstellt, nämlich platte, hochrothe Nadeln, die das Licht in gewissen Richtungen metallisch blau und gelb zurückwerfen, so mussten wir unsere Verbindung von der Armstrong's für verschieden halten; es konnten hier leicht zwei verschiedene der sechs möglichen Dinitrophenole vorliegen.

Da wir aber oft lichtbraune, körnige Massen aus Gemischen von

von αDinitro- und Mononitro-Phenolkalium erhalten haben, so glaubten wir, das bei 90° schmelzende Dinitrophenol sei vielleicht nur etwas verunreinigtes αDinitrophenol.

Nach der nach Vollendung dieser Untersuchung uns zukommenden, hier vorstehenden Mittheilung von Armstrong und seit wir gesehen haben, dass α und βDinitrophenol allein oder sehr vorherrschend bei der Nitrirung der beiden bekannten Dinitrophenole auftreten, ist es allerdings klar, dass Armstrong dies βDinitrophenol in nicht reinem Zustande schon früher beobachtet hat, ohne es rein dargestellt und als bestimmtes chemisches Wesen gekennzeichnet und festgestellt zu haben. Wir theilen unsere Versuche nun ausführlicher mit, um ein gleichzeitiges Bearbeiten desselben Gegenstandes zu verhüten.

Als Ausgangspunkt dieser Untersuchung wurden, wie schon gesagt, die Nitrophenole gewählt, welche nach dem Verfahren von Cook und Schmitt bereitet wurden.

Zur Nitrirung des flüchtigen Nitrophenols wurde das von Körner angegebene Verfahren eingeschlagen und zwar wie folgt: 1 Theil Nitrophenol — in nicht grösseren Mengen als 20—25 Grm., da die Wirkung sonst zu heftig wird — übergiesst man mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. 1,37) — ein kleiner Ueberschuss von Salpetersäure schadet nicht — und erwärmt bis zur eintretenden Umsetzung. Dieselbe verläuft äusserst stürmisch, weit heftiger, als die bei der Nitrirung des Orthonitrophenols. Nachdem die Zersetzung vorüber ist, bilden sich zwei Schichten. Die obere aus Salpetersäure, die untere bestehend aus einem dicken Oele, welches erst bei Temperaturerniedrigung zu einer breiigen, rothbraunen, krystallinischen Masse erstarrt. Um die Salpetersäure zu entfernen, wird die Masse mehrere Male mit sehr kaltem Wasser, am besten Wasser von 0° — gewaschen. Das so erhaltene Produkt besteht hauptsächlich aus *αDinitrophenol*, (wir nennen so das von Körner entdeckte Dinitrophenol), einem neuen *βDinitrophenol*, mehr oder minder grossen Mengen von *Pikrinsäure*, sowie unangegriffenem *Nitrophenol*. Um das Nitrophenol zu entfernen, haben wir das Gemenge in einem geräumigen Kolben mit viel Wasser übergossen, so lange der Destillation unterworfen, als sich noch ein Geruch von Nitrophenol wahrnehmen liess. Im Destillate befindet sich dann hauptsächlich Nitrophenol, sowie etwas Dinitrophenol. Dies Gemenge verwendet man am besten beim Nitriren neuer Mengen von Nitrophenol. Zur Trennung der im Rückstand befindlichen Säuren wurde folgendes Verfahren als das geeignetste gefunden. Dasselbe gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze. Das βDinitrophenolbarium ist am schwerlöslichsten, es löste sich sehr wenig in 30—40° warmen Wasser, etwas mehr in kochendem. Das αBarytsalz löst sich dagegen leicht in Wasser von gleicher Temperatur. Hierdurch ist der Weg zur Trennung der beiden Dinitrophenole gegeben.

Um die Baryumsalze darzustellen, wurde der Destillationsrückstand mit reinem kohlensaurem Baryt gekocht. Aus den erhaltenen

Barytsalzen kann man leicht, unter Berücksichtigung der oben erwähnten Punkte, das βDinitrophenolbaryum ausscheiden. Das erhaltene rohe Salz krystallisirt man so oft um, bis es feine Nadeln bildet.

Die Trennung der beiden Barytsalze lässt sich noch vereinfachen, wenn man ihr Verhalten gegen kochenden 90° Alkohol benutzt. Das βDinitrophenolbarium ist nur spurenweise, das αSalz hingegen ziemlich leicht in demselben löslich. Die Trennung ist eine fast quantitative.

βDinitrophenol (Schmelzpunkt 64°). Zur Bereitung der freien Säure zersetzt man eine kochende, möglichst gesättigte Lösung des βDinitrophenolbariums mit Salzsäure. Die Säure fällt theils in Oeltropfen, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, theils krystallisirt sie in feinen Nädelchen aus.

Eigenschaften. Aus Wasser krystallisirt βDinitrophenol in feinen kurzen, an beiden Enden zugespitzten hellgelben Nädelchen, aus Chloroform in langen derben Nadeln. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist es etwas löslich, etwas mehr als die αSäure, in kochendem hingegen weniger löslich, als das αDinitrophenol. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist βDinitrophenol leicht löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 63—64° — nach einem hiesigen Normalthermometer —. Das βDinitrophenol schmilzt unter Wasser. Es ist mit den Wasserdämpfen weniger flüchtig als das αDinitrophenol. Beim vorsichtigen Erhitzen ist βDinitrophenol unzersetzt flüchtig. Die βSäure bildet eine Reihe prachtvoller Salze, welche sich in ausgezeichneter Weise verschieden von denen der αSäure verhalten. Ausser durch Farbe, verschiedene Löslichkeit, Krystallform u. s. w. unterscheiden sie sich von den αSalzen besonders dadurch, dass sie theils wasserfrei, theils nur in *einem* bestimmten und zugleich von den Salzen der isomeren Reihe verschiedenen Verhältnisse mit Wasser krystallisiren, während fast jedes αSalz 2—3 Verbindungen mit verschiedenen Mengen Krystallwasser eingeht.

βDinitrophenolbarium, $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$. Lange, feine goldgelbe, stark glänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop deutliche Querstreifen erkennen lassen. Wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. Fast unlöslich in kaltem, wie in kochendem Alkohol, bei 7° in 555 Th. H_2O löslich. Das Salz wurde erhalten durch Kochen der wässrigen Lösung der freien βSäure mit reinem kohlensauren Baryt.

βDinitrophenolkalium, $C_6H_3(NO_2)_2OK$. Das βDinitrophenolkalium krystallisirt in platten, rothen Nadeln, welche den prachtvollsten Trichroismus zeigen, welcher besonders stark hervortritt, so lange die Krystalle sich noch in der Mutterlauge befinden. Bei 6° in 59,8 Th. H_2O löslich. Es wurde wie das vorige erhalten.

βDinitrophenolnatrium, $C_6H_3(NO_2)_2ONa + 3H_2O$. Neben dem Kaliumsalz das schönste dieser Reihe. Es bildet prachtvolle, stark glänzende, feine, lange hochrothe Nadeln. Löslichkeit mit dem ent-

sprechenden *α*Salze nahe gleich. Wie das Bariumsalz zu erhalten.

βDinitrophenalmagnesium, $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Mg + 6H_2O$. Prachtvolle, derbe, stark glänzende, hochrothe, prismatische Nadeln. In der Löslichkeit von dem *α*Magnesiumsalz kaum verschieden. Erhalten wie die vorigen Salze.

βDinitrophenolblei, $(C_6H_3(NO_2)_2OPb)_2$, mit der Säurelösung aus Bleizuckerlösung gefällt, bildet orangefarbene Nadeln.

αDinitrophenol aus mit Wasserdämpfen nicht flüchtigem Orthonitrophenol. Dasselbe wurde dargestellt, um die *β* und *α*Säure aus dem Nitrophenol damit vergleichen zu können. Um es zu erhalten, wurde nach der Vorschrift von Körner verfahren, welche eine sehr gute Ausbeute liefert. Die gereinigte Säure schmilzt stetig bei 113—114°. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, gelblich-weissen, farnkrautähnlichen Blättchen. Sehr wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser und Alkohol löslich; leicht in Benzol, Chloroform und Aether, jedoch bedeutend weniger als die *β*Säure. Das *α*Dinitrophenol schmilzt *nicht* unter Wasser. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtiger, als die *β*Säure. Da die Salze der *α*Säure noch wenig untersucht waren, so wurden die Hauptsalze derselben einem genaueren Studium unterworfen. Als besonders bezeichnendes Merkmal der *α*Salze tritt die Eigenschaft hervor, mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu krystallisiren. Die Darstellung wie bei den *β*Salzen.

a) *αDinitrophenolbarium*, $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 7H_2O$. Prismatische, goldgelbe, stark glänzende Nadeln, welche oft die Länge von 5—6 Cm. erreichen. Bei 7° in 320 Th. H_2O löslich. Sich in der Flüssigkeit nicht verändernd. b) *αDinitrophenolbarium*, $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Ba + 6H_2O$. Feine hochgelbe Nadeln. Schwer rein zu erhalten, da sich dasselbe oft sehr plötzlich unter Wasseraustritt in das folgende prismatische Salz verwandelt. c) *αDinitrophenolbarium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 5H_2O$. Orangerothe, Prismen von prachtvollem Farbenglanz. Sämmtliche drei Salze sind leicht löslich in Wasser (30—40°), sowie in kochendem Alkohol.

a) *αDinitrophenolkalium*, $C_6H_3(NO_2)_2OK + H_2O$. Dunkelgelbe, stark glänzende Prismen. b) *αDinitrophenolkalium*, $C_6H_3(NO_2)_2OK + \frac{1}{2} H_2O$. Hellgelbe, sechsseitige prismatische Nadeln. In der Flüssigkeit aufbewahrt, nach und nach in das a) *α*Salz übergehend. Bei 7° in 59,2 Th. H_2O löslich.

αDinitrophenolnatrium, $C_6H_3(NO_2)_2ONa + H_2O$. Feine hellgelbe, seidenglänzende Nädelchen. Ziemlich gleiche Löslichkeit mit dem *β*Salze.

a) *αDinitrophenolmagnesium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Mg + 12H_2O$, hellgelbe, derbe, verwitternde Prismen. b) *αDinitrophenolmagnesium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Mg + 9H_2O$. Hellgelbe prismatische Nadeln.

α Dinitrophenolblei, $(C_6H_3(NO_2)_2OPb)_2 + 6H_2O$, bildet lange goldgelbe Nadeln.

αDinitrophenol aus mit Wasserdampf flüchtigem Nitrophenol. Die Gewinnung desselben siehe beim Dinitrophenol. Das bei der Trennung der beiden Säuren erhaltene lösliche Barytsalz kann durch

Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Die kochende Lösung desselben durch Salzsäure zersetzt, giebt die freie Säure. Sie schmilzt stetig bei 113—114°. Krystallisirt aus Wasser in gelblich-weissen farnkrautähnlichen Blättchen. Schmilzt nicht unter Wasser und verhält sich im übrigen genau so, wie das αDinitrophenol aus Orthonitrophenol. Durch Betrachtung folgender Salze wird die Gleichheit beider Säuren ausser Frage gestellt.

a) *αDinitrophenolbarium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 7H_2O$. Goldgelbe, starkglänzende prismatische Nadeln. b) *αDinitrophenolbarium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 6H_2O$. Feine hellgelbe Nadeln, unter Wasserverlust in das folgende prismatische Salz übergehend. c) *αDinitrophenolbarium*, $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 5H_2O$. Prachtvoll glänzende orangerothe Prismen.

a) *αDinitrophenolkalium*, $C_6H_2(NO_2)_2OK + H_2O$. Dunkelgelbe, stark glänzende Prismen. b) *αDinitrophenolkalium*, $C_6H_2(NO_2)_2OK + 1/2\ H_2O$. Hellgelbe sechsseitige prismatische Nadeln.

αReihe aus Orthonitrophenol.	αReihe aus flücht. Nitrophenol.	βReihe aus flücht. Nitrophenol.
a) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 7H_2O$, Prismatische goldgelbe Nadeln. b) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 6H_2O$. Feine hellgelbe Nadeln. c) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 5H_2O$. Orangerothe Prismen.	a) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 7H_2O$. Prismatische goldgelbe Nadeln. b) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 6H_2O$. Feine hellgelbe Nadeln. c) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + 5H_2O$. Orangerothe Prismen.	$(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Ba + H_2O$. Platte goldgelbe Nadeln mit Querstreifen.
a) $C_6H_3(NO_2)_2OK + H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. b) $C_6H_3(NO_2)_2OK + 1/2\ H_2O$. Hellgelbe sechsseitige Nadeln.	a) $C_6H_3(NO_2)_2OK + H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. b) $C_6H_3(NO_2)_2OK + 1/2\ H_2O$. Hellrothe sechsseitige Nadeln.	$C_6H_3(NO_2)_2OK$. Platte rothe Nadeln.
$C_6H_3(NO_2)_2O)_2ONa + H_2O$ Feine hellgelbe Nädelchen.	—	$C_6H_3(NO_2)_2ONa + 3H_2O$. Lange hochrothe Nadeln.
a) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Mg + 12H_2O$. Hellgelbe, derbe Prismen. b) $(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Mg + 9H_2O$. Hellgelbe prismatische Nadeln.	— —	$(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Mg + 6H_2O$ Glänzendrothe Nadeln.
$(C_6H_3(NO_2)_2OPb)_2 + 6H_2O$ Lange goldgelbe Nadeln.	—	$(C_6H_3(NO_2)_2OPb)_2$. Gelbrothe, feine Nadeln.

Trinitrophenol aus α- und β-Dinitrophenol. Von L. Henking. Die vorstehenden Versuche wurden zunächst in folgender Richtung vervollständigt.

Das bekannte αDinitrophenol, sowie das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene βDinitrophenol wurden durch starke Salpetersäure weiter nitrirt. Man konnte aus *beiden* Verbindungen leicht die *bekannte Pikrinsäure* erhalten.

Die Schmelzpunkte der beiden Pikrinsäuren stimmen sehr genau mit einander überein; sie schmelzen beide bei 120°.

Zur weiteren Vergleichung wurde von beiden Säuren das Baryumsalz dargestellt und der Wassergehalt desselben bestimmt.

I.) 0,5525 Grm. des Bariumsalzes der aus dem Dinitrophenole dargestellten Säure, verloren durch längeres Erhitzen auf 150° 0,071 H_2O, entsprechend 12,851%.

II.) 0,1675 Grm. des Bariumsalzes der aus dem neuen Dinitrophenole erhaltenen Säure, verloren durch gleiches Erhitzen auf 150° 0,0215 H_2O, entsprechend 12,836 Proc.

Die Formel:

$$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba + 5H_2O$$

verlangt 13,377 Proc. H_2O.

Durch weiteres Erhitzen auf 190° verlor das erste Salz noch 0,013 Grm. H_2O, entsprechend 2,353 Proc.; im Ganzen also 15,204 Proc. Das zweite Salz verlor durch gleiches Erhitzen auf 190° noch 0,004 H_2O, entsprechend 2,388 Proc.; im Ganzen 15,224 Proc.

Die Formel:

$$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Ba + 6H_2O$$

verlangt 15,406 Proc. H_2O.

Beide Salze stimmen auch in der Krystallform sehr überein. Kurz vor dem Schmelzen werden die Salze roth.

Ueber die Amidirung der Dinitroverbindungen wird in nächster Zeit berichtet werden.

Göttingen, den 1. Februar 1872.

Ueber den Monoallylin und den Glycerinäther.

Von B. Tollens.

Kürzlich ist von Linnemann und v. Zotta (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 254.), wie von v. Geyerfeld (Ber. d. chem. Ges. Berlin. 1871. 919.) unter dem Namen *Glycerinäther* eine Substanz beschrieben, welche diese Chemiker für identisch mit dem von mir dargestellten (Ann. Chem. Pharm. 156. 149.) *Monoallylin* halten, obgleich eine deutliche Differenz in der Zusammen-

setzung, sowie Verschiedenheit der Zersetzungen und sonstige Eigenschaften dagegen sprechen. In Hinsicht der letzteren fällt besonders eine Differenz von 60—70° in den Siedepunkten, welche doch unmöglich zu übersehen ist, sogleich auf.

Von vorn herein war bei v. Geyerfeld's Arbeit ein mit dem meinigen identisches Resultat nicht zu erwarten; denn ich hatte mein Monoallylin aus dem bei *Rectification des rohen Allylalkohols* bleibenden Syrup gewonnen, während v. G. die *ursprüngliche Mischung* von Oxalsäure und Glycerin bei hoher Temperatur weiter destillirt hat. Aus Linnemann und v. Zotta's Angabe *Allylalkoholrückstand* ist nicht ersichtlich, ob sie mein Rohprodukt oder das von v. G. angewandte benutzt haben, wahrscheinlich jedoch das erstere.

Ich habe, um Gewissheit zu erlangen, aus dem bei Rectification des rohen Allylalkohols aus 4 Pfd. Glycerin bleibenden Rückstandes von neuem *Monoallylin* dargestellt, und halte meine vor 2 Jahren gemachten Angaben über dasselbe völlig aufrecht Neben diesem habe ich jedoch in dem genannten Rückstande auch den *Glycerinäther* gefunden.

Auf früher angegebene Weise, nämlich durch Destillation, Abscheiden mit Pottasche, auch wohl unter Zusatz von etwas Aetzkali (s. u. Nachweisung von Phenol), und Fractionirung habe ich das Monoallylin als bei 225—240° siedendes, dickes Liquidum abgeschieden und analysirt.

	Gefunden	früher gefunden (Mittel mit Ausschluss von III)	berechnet $C_6H_{12}O_3$
C	54	54.25	54.55
H	8.46	8.79	9.09

Das Monoallylin zersetzt sich im Gegensatz zum Glycerinäther (s. u.) beim Destilliren theilweise unter Bildung von Allylalkohol und einem dicken syrupösen Rückstande. Der Allylalkohol wurde aus dem Destillat durch Abdestilliren (mit oder ohne Wasser) des flüchtigsten Antheiles, Abscheiden mit Pottasche u. s. w. als stechend riechende, bei 90—95° siedende Flüssigkeit [1]) erhalten, welche mit Jod und Phosphor Allyljodür und ferner Mercurallyljodür gab. Dieser Allylalkohol war vor der Destillation des bei 225—240° siedenden Produktes nicht in demselben enthalten, da die vorher bei niederer Temperatur übergegangenen Fractionen bei gleicher Behandlung nichts ähnliches lieferten.

Aus den niederen Fractionen des von mir untersuchten Allylalkohol-Rectificationsrückstandes habe ich *Glycerinäther* erhalten. Fast die ganze Menge des zuerst bei 165—180° siedenden Theiles geht nach einigen Destillationen constant bei 169—172° über, wie L. und v. Z., sowie v. G. gefunden haben, und zeigte die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$.

---

1) Ferner eine bei 81—84° siedende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	55.37
H	7.69	7.83

Der Glycerinäther ist eine farblose, fast geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbare Flüssigkeit.[1])

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es zuerst wenig verändert, beim Concentrirtwerden der Flüssigkeit tritt jedoch bald Gelbfärbung und Entwicklung scharf riechender, ammoniakalische Silberlösung sehr stark reducirender Dämpfe ein.

Das Entstehen des Monoallylins ist leicht zu erklären. Da es sich aus der Allylalkohol liefernden Glycerinmischung nur bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salmiak bildet (Ann. Chem. Pharm. 156. 151.), so entsteht erst Monochlorhydrin, welches sich dann mit Allylalkohol zu Monoallylin und Salzsäure umsetzt, letztere bildet dann von Neuem Monochlorhydrin u. s. w. Das Monoallylin als bei 225—240° flüchtig, geht mit dem Allylalkohol über und bleibt bei Rectification desselben wenigstens zum Theil unzersetzt zurück.

Das Monoallylin, die Allylgruppe enthaltend, verbindet sich mit Brom und dies Verhalten kann als gutes Unterscheidungsmittel zwischen ihm und dem Glycerinäther, wie auch dem Glycerin dienen. Beim Eintröpfeln von Brom in eine wässrige Lösung von Monoallylin (1 Theil in 6 Theilen Wasser) findet Entfärbung und Erwärmung statt, und es scheidet sich ein Oel ab, welches mit Natron und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, nicht erstarrte. Da weitere Reinigung unthunlich erschien, wurde es direkt analysirt und gab 52,59 Proc. Brom, was nahe genug mit dem von der Formel $C_6H_{12}Br_2O_3$ geforderten 54,80 Proc. Brom übereinstimmt, um zu beweisen, dass 2 Br. angelagert sind.

Glycerinäther reagirt in wässriger Lösung nicht auf Brom, der erste Tropfen Brom färbt die Lösung roth und es entsteht keine Oelabscheidung. Der wasserfreie Glycerinäther dagegen wird unter HBr Entwicklung angegriffen.

Aus den bei trockner Destillation des Oxalsäure-Glycerinrückstandes erhaltenen Flüssigkeit hat v. Geyerfeld das Monoallylin nicht abscheiden können, und zu ähnlichem Resultat bin ich gleichfalls gelangt. Das bei 280—290° erhaltene Destillat wurde durch Abscheiden mit Pottasche und Destillation gereinigt, und ergab etwas Glycerinäther, worauf bei 210° der sehr dicke Rückstand so stark zu schäumen und zu verkohlen begann, dass ich die Destillation unterbrach.

Durch diese Versuche glaube ich die Existenz und die Eigenschaften des Monoallylins von neuem sichergestellt zu haben. Ob

---

1) Nach Linnemann und v. Zotta löst sich der Glycerinäther erst in 20 Theilen Wasser; bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften ist jedoch wohl nicht an Identität zu zweifeln, und jene Abweichung auf Beimengung eines schwerlöslichen fremden Produktes zu schieben.



zwischen ihm und dem Glycerinäther ein genetischer Zusammenhang besteht, müssen weitere Untersuchungen mit sehr grossen Mengen Material lehren.

In der oben angeführten Abhandlung haben Linnemann und v. Zotta unter dem Titel „Phenol aus Glycerin“ Beobachtungen mitgetheilt, nach welchen sie einen neuen einfachen Uebergang aus der Fettsäuregruppe in die aromatische aufgefunden haben. In Folge dessen habe ich die bei Darstellung des Allylalkohols sich ergebenden Nebenprodukte auf die Gegenwart von vielleicht entstandenem Phenol geprüft.

Falls Phenol vorhanden war, musste es sich in dem von mir untersuchten Rectificationsrückstande finden, und in der That erhielt ich durch Schütteln des gegen 180° siedenden Produktes mit Pottasche und Aetzkali, Uebersättigen dieser Lauge mit Schwefelsäure und Destilliren eine Flüssigkeit, in welcher sich nach dem vortrefflichen Verfahren von Landolt (Ber. d. chem. Ges. 1871. 770.) *sehr geringe* Mengen Phenol deutlich nachweisen liessen, indem die mit Bromwasser abgeschiedenen mikroskopischen Nädelchen mit Natriumamalgam u. s. w. behandelt, sehr deutlichen Phenolgeruch und Färbung mit Eisenchlorid ergaben.

Die höher siedenden Fractionen des Monoallylins gaben keine oder höchst zweifelhafte Reactionen auf Phenol und ebenfalls negative die unterhalb 195° abdestillirte Ameisensäure, sowie die mit Kali aus dem rohen Acroleïnhaltigen Allylalkohol sich bildende Harzmasse.

Was das Erhitzen des Glycerinäthers mit Kali betrifft, bin ich nicht zur Klarheit gekommen; mit Kalilösung erhielt ich nur zweifelhafte Reactionen, mit festem Kali schien sich jedoch etwas Eisenfärbendes gebildet zu haben.

Endlich habe ich auch das als Nebenprodukt erhaltene Acroleïnharz mit Kali *verschmolzen* und kann Hlasiwetz' und Barth's (Ann. Chem. Pharm. 139. 82.) Beobachtungen bestätigen. Es bildet sich ein Eisenchlorid violettroth färbender, in Wasser sehr löslicher Körper, der sich mit Aether den Lösungen entziehen lässt und im Geruch auffallend an Resorcin erinnert, jedoch nicht krystallisirte. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Ob solche Ueberführungen von Glycerin in aromatische Körper, wenn völlig sicher gestellt, so bedeutsam sind, wie die bekannten Bildungen von Mesitylen und Uvitinsäure aus Aceton und Brenztraubensäure, sei dahingestellt.

Ueber die Bibromproprionsäure.

Von G. Münder und B. Tollens.

In Fortsetzung der vorläufig angekündigten (diese Zeitschr. 1871, 305.) Oxydation des Allylalkoholbromürs und Bildung von Acrylsäure aus der entstehenden Säure sind wir zu einigen Resultaten gelangt, welche wir, obgleich noch unvollständig, jetzt veröffentlichen möchten, da der Eine von uns während einiger Zeit an Fortsetzung derselben verhindert sein wird.

Allylalkoholbromür, entweder völlig rein von 210—214⁰ Siedepunkt, oder nur durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, giebt bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4—1,48 spec. Gew. neben rothen Dämpfen und einem braunen aus zwei Schichten bestehenden Destillate, entweder bei schwächerer Säure Krystalle von Bibrompropionsäure oder bei stärkerer [1]) ein Oel, welches mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Wasserbade getrocknet, erstarrt.

Die so erhaltene Säure lässt sich durch Krystallisation aus Salpetersäure oder durch wiederholtes Schmelzen und Pressen reinigen, und zeigt die Zusammensetzung $C_3H_4Br_2O_2$, also einer 2fach gebromten Proprionsäure. Sie bildet Krystalle, welche den schiefwinkligen Systemen angehören, und zwei ganz verschiedene, willkürlich durch Berührung mit zurückgehaltenen Portionen wieder zu erhaltende Formen zeigen, deren eine in durchsichtigen Rhomben, die andere in mehr säulenförmigen Krystallen anschiesst. Der Schmelzpunkt liegt bei 220—240⁰. In Wasser und Aether ist sie sehr leicht löslich, 1 Th. Wasser löst bei 11⁰ 19,5 Th., 1 Th. Aether bei 10⁰ 3 Th. Säure.

Nach dem Schmelzpunkt halten wir die Säure für identisch mit der von Friedel aus Proprionsäure erhaltenen Bibromproprionsäure, welche nach ihm bei 65⁰ schmilzt. Sie muss also wie jene die Gruppe COOH enthalten, folglich muss im Allylalkoholbromür das sich in Carboxyl umwandelnde Glied CH_2OH existiren, und halten wir das Allylalkoholbromür für CH_2Br — CHBr — CH_2OH und die Bibrompropionsäure für CH_2Br — CHBr — COOH.

Zu näherer Vergleichung mit den entsprechenden aus der Friedel'schen Säure darzustellenden Derivaten haben wir Salze und Aether unserer Säure bereitet. Beim Zusammenbringen mit Basen begegnet man Schwierigkeiten, indem Neigung zur Entstehung von Brommetall vorhanden ist, was bei Bildung der Aether weniger stattfindet.

Das *Silbersalz*, $C_3H_3Br_2AgO_2$, durch doppelte Zersetzung er-

---

1) Das Allylalkoholbromür löst sich zuerst in der starken Säure, um sich gleich darauf als Oel wieder abzuscheiden, wohl ein *Dibromnitrin* darstellend (s. Henry, diese Zeitschr. 1870. 603.).

halten, ist ein unter dem Mikroskop krystallisirter fast weisser Niederschlag. Das *Bleisalz,* auf ähnliche Weise mit Bleiessig erhalten, ist ein basisches Salz. Das *Kalium-, Natrium-, Calcium-, Bariumsalz* suchten wir durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden Basen und Verdunsten über Schwefelsäure zu erhalten, doch lieferte nur das Kaliumsalz Tafeln, deren Analyse die Formel $C_3H_3Br_2KO_2$ bestätigt. Es bildet sich in den meisten Fällen sogleich Brommetall, und allmählich scheiden sich sogar flockige Massen ab, deren Analyse noch zu keinem Resultat geführt hat. *Ammoniumsalz.* Beim Leiten von Ammoniak durch eine concentrirte wässrige Lösung der Säure scheiden sich Blättchen ab, welche nach der Analyse Amidobromproprionsaures Ammonik $C_3H_3Br.NH_2(NH_4)O_2$ zu sein, jedoch leicht Ammoniak zu verlieren scheinen.

Besser als die Darstellung der Salze gelingt diejenige der Aether mittelst Einleitung von Salzsäure in die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol. Der *Methyläther*, $C_3H_3Br_2(CH_3)O_2$, ist ein schwach fruchtartig riechendes Liquidum von 203° Siedepunkt und der obigen Zusammensetzung. Der *Aethyläther*, $C_3H_3Br_2(C_2H_5)O_2$, riecht schwach nach Aepfeln, siedet bei 211—214° und besitzt das spec. Gew. 1.79 bei 0°. Der *Allyläther,* $C_3H_3Br_2(C_3H_5)O_2$, ist dem vorigen ähnlich, riecht wenig stechend. Siedepunkt 215—220°. Spec. Gew. bei 0° 1.843.

Als Nebenprodukt bei der Oxydation haben wir Oxalsäure durch die Analyse nachgewiesen, ferner destillirte während derselben ein Oel, welches salpetrige Dämpfe absorbirt enthielt, nach wiederholter Destillation jedoch bei 215—220° siedete, in der Kälte erstarrte und bei 10° schmolz. Hierdurch und durch die Analyse erwies es sich als Allyltribromür, welches wohl nicht *nur* durch Vereinigung von dem Allylalkoholbromid beigemengten Allylbromür, mit durch die Oxydation in Freiheit gesetztem Brom entstanden war.

Vorausgesetzt, dass unsere Bibromproprionsäure sich auch ferner identisch mit der Friedel'schen erweist, tritt bei Substitution der Monobromproprionsäure das zweite Bromatom nicht an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon mit Brom verbunden ist, sondern nimmt einen von diesem entfernten Platz ein.

Versuch zur Synthese der Parabansäure.

Von B. Tollens.

Die Arbeiten von Henry (Deut. chem. Ges. Berlin, 1871. 644.) und von Jacobsen und Emmerling (Ebendaselbst 1871, 947.) veranlassen mich, auf einen, bis jetzt freilich vergeblichen Ver-

such hinzuweisen, auf den ich durch das Studium der interessanten Abhandlung Maly's über substituirte Thiosinnamine aufmerksam gemacht wurde. Wenn sich Harnstoff, analog dem Thiosinnamin, mit 2CN verbindet, und nachher mit verdünnter Schwefelsäure 2CO aus dem Cyan gebildet werden, erhält man die Gruppe $CO\begin{matrix}<NH-CO>\\<NH-CO>\end{matrix}$ oder *Parabansäure.* Ein vorläufiger Versuch, mit wässrigen Lösungen angestellt, hat mir vor längerer Zeit kein Resultat ergeben, doch behalte ich mir vor, auf den Gegenstand zurückzukommen.

Göttingen, Anfang Februar 1872.

Notizen zur organischen Analyse. Von Hugo Schiff. 1. *Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammonikbasen.* — Die Einwirkung der Aldehyde auf primäre und secundäre Amine erfolgt nach den allgemeinen Gleichungen:

$$R.NH_2 + C_nH_mO = H_2O + R.N.C_nH_m \text{ und}$$
$$2R_2NH_4 + C_nH_mO = H_2O + (R_2N)_2C_nH_m$$

Diese Reaction vollzieht sich bei manchen Aldehyden so vollständig, dass die theoretische Menge von Wasser ausgeschieden wird. Als besonders geeignet zu einem auf dieses Verhalten begründeten Verfahren zur Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen fand Verf. das Oenanthaldehyd. Die Dichte desselben ist bei 13° = 0,8257, das Molekularvolum also 139. Nach obigen Gleichungen scheiden 139 Volume Oentanhol, *zwei* Atome Wasserstoff in Form von Wasser ab, 0,7 Cc. entsprechen also 0,01 Grm. Wasserstoff. Wägt man das Moleculargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0,7 Cc. der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge, *ein* Atom typischen Wasserstoffs an. Löst man 69,5 Cc. Oenanthol in Benzin zu 100 Cc., so entspricht jeder Cc. *einem* Centigramm typischen Wasserstoffs. — Zur Ausführung des Versuchs löst man 2 bis 4 Gr. der Base im 2- bis 3fachen Vol. Benzin, fügt einige Gramme geschmolzenen Chlorcalciums in erbsengrossen Stückchen zu und lässt das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer in $^1/_{50}$ Cc. getheilten Bürette zutropfen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor, die durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird; sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendigt. Das gewöhnlich schwammig eingetrocknete Chlorcalcium ist nicht zu verwenden, weil es Lösung der Base einsaugt und dadurch letztere theilweise der Einwirkung des Oenanthols entzieht. Bringt man das geschmolzene Chlorcalcium in die Benzinlösung, so umkleidet es sich mit derselben und verlangsamt sehr die Wasserabsorption; setzt man aber zuerst einige Tropfen Oenanthol zu, so dass Wasserausscheidung erfolgt, und bringt dann erst das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, so umkleidet sich dieses sogleich mit einer Wasserschicht, und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann leicht, sobald man die Masse in rotirende Bewegung versetzt. Lässt man aus der Bürette einige Tropfen Oenanthol auf die Benzinlösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst wenn Oenanthol im Ueberschuss vorhanden ist, gerade wie wenn man Benzin auf Weingeist schichtet; man darf sich durch diese Trübung nicht irre leiten lassen und muss die

durch Wasserabscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurtheilen, wenn sich das Oenanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Theil der Benzinlösung gemischt hat. — Die beschriebene Methode kann auf alle primären und secundären Monamine und Diamine von ausgesprochen basischem Charakter angewandt werden. Wie weit ihre Anwendbarkeit auf Triamine geht, ist noch nicht hinreichend ermittelt; bei Versuchen mit Rosanilin zeigte sich, dass bei Einwirkung von Oenanthol nur 2 Wasserstoffatome mit Leichtigkeit vertreten werden, während die Vertretung des dritten Wasserstoffatoms unter Umständen erfolgt, die eine volumetrische Bestimmung nicht mehr zulassen.

2. *Eine Reaction auf freie Phenolhydroxyle.* — Diejenigen stickstofffreien aromatischen Verbindungen, welche mit einer möglichst neutralen Eisenchloridlösung eine blaue, grüne oder violette Färbung geben, sind solche, in welchen man auf Grundlage der gegenwärtig üblichen Formeln freie Phenolhydroxyle annimmt, während in den nicht eisenfärbenden Verbindungen solche Hydroxyle entweder nicht vorhanden sind, oder der Wasserstoff derselben durch andere Gruppen vertreten ist. So entsteht *violette* Färbung mit Phenol, Salicylsäure, Kresotinsäure, Salicylaldehyd, Gaultheriaöl, Saligenin, Phenylschwefelsäure u. s. w. *Blau* färben Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, viele Gerbsäurederivate, Arbutin. *Grün* färben viele Gerbstoffe, Asculetin, Paräsculetin. *Roth* oder *rothviolett* färben Phloridzin, Phloretin, Nitrosalicylsäure, Tyrosin und einige andere. *Keine* Färbung dagegen geben Pikrinsäure, Dinitrohydrochinon, Dimethylsalicylat, Amygdalin, Helicin, Salicin, Diarbutin, Acetylgallussäure, Mandelsäure, die Acetyl- und Benzoylderivate der sämmtlichen vorstehenden Glucoside, Aethylsalicylol u. s. w. Die Intensität der Färbung scheint mit der Anzahl freier Hydroxyle zu wachsen. Nitroderivate zeigen die Reaktion entweder nicht oder in vermindertem Grade; deshalb wurden eben die stickstoffhaltigen Verbindungen ausgenommen. Im allgemeinem werden die Färbungen besser in verdünnten Lösungen als in concentrirten beurtheilt. Die Lösungen dürfen nicht alkalisch und nicht zu sauer sein. Alkoholische Lösungen geben oft die Reaktion nicht, wo sie mit wässrigen Lösungen eintritt. (Ann. Ch. Ph. 159, 158.)

Ueber die Einwirkung von Chlor auf verschiedene Körper der Reihe C_3 und über die Isomeren des Trichlorhidrins. Von C. Friedel und R. D. Silva. Um die von Berthelot bezweifelte Indentität der Verbindungen C_3H_5Cl aus Methylchloracetol und aus Propylenchlorid schärfer zu beweisen, haben die Verf. zunächst Chlor auf das gechlorte Propylen aus Aceton einwirken lassen und dabei unter zwei verschiedenen Verhältnissen operirt, wodurch auch ganz verschiedene Resultate erzielt wurden.

1. Im Dunkeln oder sehr schwachen diffusen Lichte und unter Abkühlung mit Eis findet vom Beginne der Operation und während ihrer ganzen Dauer Salzsäure-Entwickelung statt. Um die Einwirkung nicht zu weit gehen zu lassen, wurde nachdem das Chlor einige Zeit hindurchgeleitet war, die Operation unterbrochen. Alles, was unter 50—60° überging, abdestillirt, diese Portion von Neuem der Einwirkung des Chlors ausgesetzt und so fort, bis das ganze Product über 60° destillirte. Bei der fractionirten Destillation ging die bei weitem grösste Menge zwischen 90 und 96° über und wie Analysen und Dampfdichte-Bestimmung zeigte, war dies ein zweifach gechlortes Propylen $C_3H_4Cl_2$. Es hatte demnach keine Addition sondern eine Substitution stattgefunden. Das beweist noch speciell die Einwirkung von Brom auf das Product. Damit verband es sich im zerstreutem Licht direct zu einem Chlorbromür $C_3H_4Cl_2Br_2$ welches bei 200 bis 205° siedete. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° tauscht das zweifach-gechlorte Propylen ein Chloratom gegen die Gruppe $O.C_2H_5$ aus.

Natriumäthylat nimmt aus dieser Verbindung bei etwas erhöhter Temperatur das Chlor vollständig fort und liefert Körper, welche die Verf. noch studiren. — Das zweifach-gechlorte Propylen ist nur isomerisch mit dem Dichlorlycid (zweifach-salzsaurem Glycidäther, Siedep. 100—101°).

2. Im Sonnenlichte oder hellen zerstreutem Licht absorbirt das mit Eis abgekühlte gechlorte Propylen Chlorgas und giebt nur sehr wenig Salzsäure ab. Unter Beobachtung derselben Vorsichtsmassregeln, wie bei dem vorigen Versuche erhält man bei nachheriger fractionirter Destillation leicht als Hauptproduct eine bei 122—126° siedende Flüssigkeit. Diese ist nach der Formel $C_3H_5Cl_3$ zusammengesetzt und demnach isomerisch mit dem Trichlorhydrin. — Dieselbe merkwürdige Eigenschaft des Chlors auf eine ungesättigte Verbindung substituirend, anstatt additionirend zu wirken haben die Verf. auch beobachtet, als sie statt des gechlorten Propylens aus Aceton das aus dem Propylen anwandten. Das Chlorobromür des Propylens, aus welchem letzteres bereitet war, war mit Propylen aus Jodallyl bereitet. Das einfach gechlorte Propylen siedete bei derselben Temperatur (25—28°) wie das aus Aceton bereitete. Es lieferte ein zweifach gechlortes Propylen von genau demselben Siedepunct wie das obige, welches mit Brom, wie dieses, ein bei 200—205° siedendes Chlorobromür gab. Auch mit alkoholischem Kali lieferte es einen bei 110° siedenden gechlorten Aether.

Diese Versuche scheinen keinen Zweifel an der Identität der Verbindungen C_3H_5Cl aus Aceton und aus Propylen übrig zu lassen. Ueber die isomeren Verbindungen $C_3H_5Cl_3$ wollen die Verf. nächstens Mittheilung machen. (Compt. rend. 73, 955.)

Umwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker unter dem Einfluss des Lichtes. Von E. M. Raoult. Am 12. Mai brachte der Verf. 10 Grm. weissen Rohrzucker gelöst in 50 Grm. reinem Wasser zu gleichen Volumen in 2 Röhren aus weissem Glase, erhitzte einige Minuten zum Sieden und schmolz, bevor die Luft wieder eindringen konnte, die Röhren zu. Die eine der Röhren wurde an einen vollständig dunklen Ort gelegt, die andere ins Helle, jedoch nebeneinander, damit beide dieselben Temperaturvariationen erlitten. Nach 5 Monaten, am 20. October, wurden die Röhren geöffnet. Die Lösungen waren vollkommen durchsichtig und enthielten keine mikroskopische Vegetation. Die welche im Dunkeln verweilt hatte, gab mit der alkalischen Kupferlösung durchaus keine Trübung und enthielt demnach keinen Traubenzucker, die andere dagegen reducirte stark und ungefähr die Hälfte des darin enthaltenen Rohrzuckers war umgewandelt worden. (Compt. rend. 73, 1049.)

Ueber Isodinaphtyl. Von Watson Smith. Der Verf. hat Naphtalindämpfe wiederholt (7 mal) durch eine stark rothglühende, mit Kohlenstücken angefüllte eiserne Röhre geleitet und dadurch ausser Gasen, im Wesentlichen Wasserstoffgas, ein braunes Product erhalten, welches bei der Destillation, nachdem es anfänglich etwas Naphtalin abgegeben hatte, erst beträchtlich über 360° überdestillirte und im Retortenhals vollständig erstarrte. Dieser Körper hat die Zusammensetzung von Lossen's Dinaphtyl $\left.\begin{matrix}C^{10}H^7\\C^{10}H^7\end{matrix}\right\}$ unterscheidet sich von demselben aber in vieler Hinsicht. Er krystallisirt aus Alkohol, Aether, Petroleum, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff in seideglänzenden rhomboïdalen Blättern und ist in Aether nur wenig löslich. Er schmilzt bei 200—204° (Lossen's Dinaphtyl bei 154°) und siedet erst weit über 360°. Von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird er sehr energisch oxydirt. Kalte Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf, heisse löst ihn mit schwach pupurrother Farbe. Heisse Salpetersäure bildet damit schwere ölige Tropfen einer rothen Nitroverbindung, welche sich bei fortgesetzter Behandlung mit einem grossen

Ueberschuss von Säure auflöst und dann durch Wasser in hellgelben Flocken gefällt wird. Chlor wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme darauf ein. Mit Brom findet schon in der Kälte energische Reaction statt. Nach vielen Versuchen ist der Verf. zu dem Schluss gekommen, dass es ganz unmöglich ist, Naphtalin in irgend welcher Quantität überzudestilliren, ohne dass sich zuletzt eine kleine Menge von diesem Körper bildet. Immer steigt das Thermometer zuletzt über 350°. (Chem. News 24, 183.)

Ueber Gewinnung der Zusammensetzung des Hyoscyamins. Von H. Hoehn und E. Reichardt. Die Darstellung des Hyoscyamins geschah in ähnlicher Weise, wie bereits D. Z. N. F. 6, 663 mitgetheilt ist. Verf. vermuthen, im Grossen werde es am einfachsten sein, die vom Oel durch Extraction mit Aether befreiten Samen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auszuziehen, den Auszug nach Destillation des Alkohols und Entfernung ausgeschiedener harziger Theile nahezu mit Kalk oder Alkali zu neutralisiren, dann beinahe zur Trockne zu verdunsten, und den Rückstand nach Zusatz von überschüssigem Kalk mit Alkohol oder Aether zu behandeln. — *Die Zusammensetzung des Hyoscyamins* entspricht der Formel $C_{15}H_{23}NO_3$ dasselbe schmilzt bei 90°, entwickelt beim Erhitzen zuerst den ihm eigenthümlichen, äusserst narkotischen Geruch, dann aber den Geruch nach Benzoyl- oder Salicylverbindungen. Es reagirt stark alkalisch, löst sich leicht in Aether, Weingeist, Chloroform, Benzol, sehr leicht in Wasser. Beim Verdunsten der Lösungen in Aether oder Benzol scheidet es sich als ölig-dicke, farblose Flüssigkeit ab, die allmälig zu einer wachsweichen Masse von warzenähnlichen Krystallgruppen erstarrt. Die concentrirte wässrige Lösung wird durch Alkalien gefällt; Jodwasser giebt eine kermesbraune, Quecksilberchlorid eine weisse. Gerbsäure, auch bei starker Verdünnung eine weissflockige, Goldchlorid eine gelbbraune, in Ueberfluss leicht lösliche Fällung; der Goldniederschlag zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung der später zu beschreibenden Hyoscinsäure. — Das *Sulfat* $2C_{15}H_{23}NO_3, SO_4H_2 + 4H_2O$ krystallisirt bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder aus alkoholischer Lösung in strahlig gruppirten weissen glänzenden Nadeln; verliert bei 70° die Hälfte, bei 100 bis 105° ³/₄ des Krystallwassers, der Rest entweicht nahezu vollständig bei 110°. — Der Chlorgehalt des schwieriger krystallisirenden *Chlorhydrats* entspricht der Formel $C_{15}H_{23}NO_3HCl + 2H_2O$. — Das *Chloroplatinat* $2(C_{15}H_{23}NO_3, HCl) + PtCl_4$ ist ein leicht harzig zusammenballender, in Alkohol sehr leicht löslicher Niederschlag. —

Durch Kochen mit Barytwasser spaltet das Hyoscyamin sich leicht in *Hyoscin* $C_6H_{13}N$ und *Hyoscinsäure* $C_9H_{10}O_3$:

$$C_{15}H_{23}NO_3 = C_6H_{13}N + C_9H_{10}O_3$$

Das *Hyoscin* ist krystallisirbar, stark alkalisch, von stark narcotischem Geruch, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Das *Chlorhydrat* $C_6H_{13}N,HCl$ bildet zerfliessliche feine Nadeln Das *Chloroplatinat* $2(C_6H_{13}N,HCl) + PtCl_4$ bildet rhombische Tafeln, löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist, fast nicht in absolutem Alkohol. — Die *Hyoscinsäure* krystallisirt in büschelförmig gruppirten stark glänzenden Nadeln, schmilzt bei 104 bis 105°, sublinirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt unter Entwicklung von zum Husten reizenden, nach roher Benzoesäure riechenden Dämpfen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten grossentheils wieder aus. — Das *Baryumsalz* $(C_9H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$ [1]) bildet warzenähnliche Büschel spiessiger Kryställchen. — Beim Verdunsten der mit Ammoniak neutralisirten Säure bleibt eine sauer reagi-

---

1) Mit dieser Formel stimmt der gefundene Baryumgehalt, nicht aber der irrthümlich berechnete Wassergehalt überein. L.



rende Masse. Mit Bleiacetat und Silbernitrat giebt Hyoscinsäure weisse, flockige Niederschläge, von denen der erstere sich in Essigsäure langsam löst. — (Ann. Chem. Pharm. 158, 98.)

Zur Geschichte des Naphtazarins. Von A. A. de Aguiar und Al. G. Bayer. 4 Grm. Dinitronaphtalin, mit Schwefelsäure bei 200° bis zur völligen Umwandlung in Naphtazarin behandelt gaben 450 CC. Gas. Nach der Absorption der schwefligen Säure blieben noch 61 CC. Gas. Dieser Rückstand bestand aus Kohlenoxyd 29,3 CC. Gas und Stickstoff 31,7 CC. Gas.

Ersteres wurde durch Kupferchlorür absorbirt, der bleibende Stickstoff aber im Eudiometer auf seine Reinheit geprüft.

100 Vol. dieses Gases enthalten daher SO_2 86,45, N 7,01, CO 6,54. Das Kohlenoxyd ist nur ein Product totaler Zerstörung und steht, wie später gezeigt werden soll, in genauem Zusammenhange mit einer kleinen Menge eines kohligen Rückstandes, welcher abgeschieden wurde. Immer betrug der Stickstoff nur wenige Procente des erhaltenen Gases. Verf. können sich noch nicht entschliessen, den Verlauf der ganzen Reaction in eine bestimmte Form zu fassen, werden aber nächstens darauf zurückkommen. Die Verf. beschreiben einen Begleiter des Naphtazarins. Dieser von ihnen früher erwähnte schwarze Körper entsteht aus Dinitronaphtalin und Schwefelsäure bei 200°. Die erkaltete schwefelsaure Lösung wurde in Wasser eingetragen und der schwärzliche Niederschlag von der blauvioletten Flüssigkeit abfiltrirt. Er wurde öfters mit durch Schwefelsäure ausgesäuertem Wasser ausgekocht, wobei viel Ammoniak in Lösung geht, auf einem Filter gesammelt und in Natronlauge gelöst. Bei der Filtration dieser alkalischen Flüssigkeit blieb oft eine kleine Menge einer kohligen Verb. zurück, welche jedenfalls die Reste eines unvollständig zerstörten Naphtalinatoms, unter Ausscheidung des in den Gasen aufgefundenen Kohlenoxyds bildet. Die alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure gefällt, der entstehende Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. So dargestellt enthält dieser Körper keinen Stickstoff mehr, oder nur kleine Mengen desselben; den Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen zufolge ist er *Trioxynaphtochinon* $C_{10}H_3(HO)_3O_2$. Dieselbe Verb. entsteht aus Schwefelsäure und Naphtazarin. $C_{10}H_4(HO)_2O_2 + SO_4H_2 = C_{10}H_2(HO)_3O_2 + SO_2 + H_2O$. Eigenschaften, Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, äusseres Aussehen, so wie die Analysen beider Körper, geben Zeugniss für die Identität beider ab. Getrocknet zeigt das Trioxynaphtochinon einen röthlich-metallischen Glanz, ist in diesem amorphen Zustand unsublimirbar, löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe; färbt heisses Wasser schwach röthlich, ist in heissem Eisessig-Alkohol etwas löslicher. Bei der Reduction mit Zinkstaub entsteht Naphtalin. Bei einer Operation, welche jedenfalls zu weit geführt wurde, resultirte, auf dieselbe Art gereinigt, ein Körper, dessen äussere Eigenschaften von den eben beschriebenen wenig abweichen, dessen Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber niedriger gefunden wurde. Verf. halten ihn für ein Gemisch von Tri- und Tetraoxynaphtochinon $C_{10}H_2(HO)_4O_2$. Die vorhin erwähnte blaue Flüssigkeit zeigt ein merkwürdiges Verhalten. Wie bekannt, lässt sie durch Kochen Naphtazarin fallen; doch geht diese Bildung auch in der Kälte schon langsam vor sich, während die Farbe in Roth übergeht. In dieser blauen Lösung ist jedenfalls noch kein fertiges Naphtazarin vorhanden; es lässt sich in derselben nur wenig Ammoniak nachweisen, während nach dem Kochen ziemliche Mengen vorhanden sind. — Entfernt man aus derselben die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt, so bleibt eine blauviolette neutrale Flüssigkeit, welche (natürlich nach Entfernung des gelösten kohlensauren Salzes) Baryt enthält. Säuert man nun diese Flüssigkeit an, so bleibt sie blau, ein Zeichen, dass diese Farbe nicht dem durch

die Vermittelung des kohlensauren Salzes gelösten Naphtazarin zuzuschreiben ist. Beim Erhitzen derselben geht jedoch die Farbe in roth über, Ammoniak wird gebildet, und Naphtazarin ist durch alle charakteristischen Reactionen nachweisbar. Lässt man die barythaltige angesäuerte Lösung oder selbst die ursprüngliche blauviolette Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich aus ihr eine zweite Verbindung ab, welche sich sowohl durch die Farbe ihrer Lösungen, welche violett sind, als auch durch anderweitiges Verhalten von dem eben beschriebenen Körper unterscheidet. Sie giebt unter Amomniakabspaltung ebenfalls Naphtazarin, doch geht diese Umwandlung etwas schwieriger vor sich. Das nach dem Roussin'schen Process dargestellte Naphtazarin enthält in der Regel eine gewisse Menge von dieser Verbindung, und da dieselbe beim Erhitzen grösstentheils verkohlt, so lässt sich die immerhin sehr geringe Ausbeute an sublimirtem Naphtazarin wohl erklären. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 438.)

Ueber das Traubenkernöl. Von A. Fitz. Die Kerne der Weintrauben enthalten 15—18 Proc. eines fetten Oeles, über dessen chemische Natur keine. bemerkenswerthen Angaben vorliegen. Das Oel wurde mit Kalilauge verseift, die Seife mittelst Schwefelsäure zersetzt, die aufschwimmende fette Säure nach dem Erstarren abgenommen, mehrmals mit Wasser umgeschmolzen, in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Lösung vom Bleizucker partiell gefällt. Die ersten Fällungen waren flockige weisse Niederschläge, die letzten bestanden aus schmierigen, halbflüssigen Massen, die zur Untersuchung wenig einladend aussahen. Die Niederschläge wurden mit warmem Aether behandelt, der erste löste sich zum weitaus grössten Theil, die folgenden lösten sich vollständig und leicht in warmem Aether. Aus dem in Aether unlöslichen Theil der ersten Fällung wurde die Säure abgeschieden, mit Wasser umgeschmolzen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 64° C.; eine Verbrennung ergab 75,5 Proc. C und 12,5 Proc. H, einige Baryumbestimmungen ergaben im Mittel 19,3 Proc. Ba. Die Säure besteht wohl aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure. Aus den in Aether löslichen Bleisalzen wurden die Säuren abgeschieden, mit Wasser mehrmals umgeschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die reinste der erhaltenen Säuremengen krystallisirte in schönen glänzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop quadratische Prismen mit basischem Pinakoid zu sein schienen. Die Säure schmilzt bei 34° C., und die Analysen führen zur Formel der Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$. Die Löslichkeit des Bleisalzes der Erucasäure wechselt sehr mit der Temperatur; in kaltem Aether ist das erucasaure Blei schwer löslich; in warmem Aether dagegen leicht löslich. 1 Gr. saures Bleisalz löst sich in ungefähr 17 CC. kochendem Aether; bei 16° C. dagegen erfordert 1 Gr. Bleisalz ungefähr 450 CC. Aether zur Lösung. Das neutrale und basische Bleisalz verhält sich wie das saure; es ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Aether. Bei Prüfung der Löslichkeit in andern Lösungsmitteln zeigte sich das erucasaure Blei mässig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem; sehr leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in kaltem; ziemlich leicht löslich in heissem Aceton, schwer löslich in kaltem.

Bei der Verarbeitung einer zweiten Portion Oel wurde das Bleipflaster dargestellt und mit warmem Aether ausgezogen, wobei nur 5 Proc. des Pflasters ungelöst blieben. Aus dem in Aether löslichen Bleisalz wurde die Säure abgeschieden und in das Natronsalz übergeführt; letzteres wurde in Weingeist gelöst und theilweise mit weingeistiger Lösung von Bleizucker gefällt; nahezu die Hälfte wurde als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, das Uebrige als schmierige, halbflüssige Masse. Die ersten Niederschläge lieferten reine Erucasäure mit dem Schmelzpunkt 33° C. Das Glycerin wurde in nahezu theoretischer Menge erhalten. Das Traubenkernöl

besteht also aus den Glycerinverbindungen von Palmitinsäure, Stearinsäure, Erucasäure und einer Säure (oder Säuregemenge), deren Blei- und Barytsalz eine schmierige Masse ist. Die beiden ersten Säuren sind in sehr geringer Menge vorhanden; die Erucasäure macht ungefähr die Hälfte des Säuregemenges aus. Nach Websky und Haussknecht verwandelt sich die Erucasäure durch salpetrige Säure in eine höher schmelzende Modification von gleicher Zusammensetzung, die wohl als polymere Säure aufzufassen ist; Otto konnte diese Veränderung nicht beobachten. Erucasäure wurde zum Schmelzen erwärmt und einige Sekunden lang salpetrige Säure eingeleitet; in heissem Alkohol gelöst, krystallisirte die Säure beim Erkalten in schönen glänzenden sternförmig gruppirten Krystallen, deren äusseres Ansehen gänzlich verschieden war von dem der ursprünglichen Säure; unter dem Mikroskop zeigte sie eine ganz andere Krystallform, anscheinend dem monoklinischen System angehörend. Die Säure schmilzt bei 56° C. Websky und Haussknecht gaben den Schmelzpunkt der Brassidinsäure zu 60° C. an. Das Bleisalz der Brassidinsäure ist äusserst schwer löslich in warmem Aether. Versuche, das Traubenkernöl selbst durch salpetrige Säure in eine feste Modification zu verwandeln, gelangen nicht; das Oel wurde nur dickflüssig und trübe.

Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Erucasäure. 75 Gr. Erucasäure (Schmelzpunkt 33° C.) wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 180 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Seife mit Kochsalz abgeschieden, mit Salzsäure zersetzt, die feste fette Säure abgehoben, mit Wasser umgeschmolzen, in heissem Alkohol gelöst und mehrmals umkrystallisirt. Bei raschem Auskrystallisiren erhält man Nadeln, die sternförmig, büschel- oder baumförmig gruppirt sind, bei langsamem Auskrystallisiren dünne Krystallplättchen mit ziemlich gut ausgebildeten Flächen und Kanten. Die Säure schmilzt bei 73° C. Die Analysen ergaben die Formel der *Arachinsäure* $C_{20}H_{40}O_2$, verlangt 76,9 Proc. C. und 12,8 Proc. H. (Gössmann's Arachinsäure schmilzt bei 75° C. Es wurden 37 Gr. reine farblose Säure und 4,5 Gr. unreine gefärbte erhalten, zusammen 41,5 Gr.; theoretisch sollen aus 75 Gr. Erucasäure 68,2 Gr. Arachinsäure entstehen.

Um die flüchtige Säure zu gewinnen, wurden die Flüssigkeiten, in denen sie enthalten sein konnte, mit Salzsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Barythydrat neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit heissem Alkohol ausgezogen; die Menge des ausgezogenen Barytsalzes war eine so geringe, dass es nicht möglich war, die Natur der Säure festzustellen; das in Alkohol Unlösliche bestand aus Chlorbaryum. Theoretisch hätten aus 75 Gr. Erucasäure 13,3 Gr. Essigsäure entstehen sollen. Um die Natur der flüchtigen Säure festzustellen, wurde noch ein zweiter Schmelzversuch vorgenommen. 98 Gr. Erucasäure wurden in das Kalisalz übergeführt und mit 200 Gr. Kalihydrat und etwas Wasser mit der grössten Vorsicht erhitzt, so lange, als es gerathen schien, ohne dass organische Verbindung zerstört werde. Die Schmelze wurde wie bei dem ersten Schmelzversuch behandelt, nur wurde die Anwendung von Kochsalz unterlassen und anstatt Salzsäure Schwefelsäure genommen. Die Flüssigkeiten, in denen die flüchtige Säure enthalten sein konnte, wurden destillirt. Das Destillat wurde von 36 CC. Normalkalilösung neutralisirt, was 2,2 Gr. Essigsäure entsprechen würde; theoretisch sollten aus 98 Gr. Erucasäure 17,4 Gr. Essigsäure entstehen. Das Kalisalz wurde nach dem Einengen mit Silberlösung gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt; das Silbersalz gab 64,1 Proc. Ag.; essigsaures Silber verlangt 64.6 Proc. Ag. Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ zerfällt also beim Schmelzen mit Kalyhydrat in Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Essigsäure $C_2H_4O_2$.

Die Traubenkerne finden in der Praxis des Weinbaubetriebes in der Regel keine Verwerthung, eine technische Verarbeitung derselben auf Oel, das ein gutes Speiseöl sein soll und auf Gerbsäure, von der sie 5—6 Proc. enthalten, würde sich vielleicht verlohnen. Die Gerbsäure der Trauben-

kerne findet in Verbindung mit Hausenblase Verwendung als treffliches Schönungsmittel für Weine, besonders für feinere Weine, bei welchen gewöhnliche Gerbsäure nicht verwendet werden kann.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 442.)

Ueber eine neue Bildungsweise der Trithionsäure. Von F. Muck. Nach der Einwirkung in der Kälte von Mangansulfid auf Ammonsulfat findet man 1) nicht mehr lediglich Sulfat, sondern noch eine andere Säure des Schwefels, 2) Mangan und freies Ammoniak in erheblicher Menge in der Flüssigkeit, die 3) in Berührung mit Mangansulfid, aber nicht ohne dieses, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entwickelt, aber kein Ammoniumsulfid enthält. Die Farbe des rein fleischrothen Mangansulfids geht in eine grauviolette über, und der so gefärbte Körper löst sich in kalter Essigsäure unter Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes (ein Manganoxyd?). Die Lösung giebt die allen Polythionsäuren gemeinsam zukommenden Reactionen, d. h. sie reducirt Chamäleon (unter Ausscheidung von Superoxyd) in beträchtlichem Maasse, fällt aus Kupfersalzen erst nach längerem Kochen Schwefelkupfer, zeigt aber nicht das Verhalten der Hyposulfite gegen Kupfersalze beim Kochen und wenn jene in grossem Ueberschuss vorhanden. Salzsäure und Schwefelsäure bleiben in der Kälte ohne Einwirkung, aber beim Kochen damit entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und erst nach längerem Kochen scheidet sich Schwefel (gelber) aus. Die Schwefelwasserstoff-Entwickelung, ferner die schwierig und langsam erfolgende Schwefelausscheidung schliessen gleichfalls die unterschweflige Säure — wenigstens die Präexistenz derselben — aus. (Kessler beobachtete bei Einwirkung von Mineralsäuren auf trithionsaure Salze (feste) gleichfalls Schwefelabscheidung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff). Folgende Reactionen noch sprechen dafür, dass die gebildete Polythionsäure Trithionsäure ist: *Quecksilberoxydulnitrat* — wenig —: bleibend schwarzer Niederschlag. *Quecksilberoxydulnitrat* — viel —: schwarzer Niederschlag, nach kurzer Zeit rein weiss werdend. *Quecksilbercyanid*: anfangs kein Niederschlag, dann ein Gemenge von einem schwarzen und gelben. *Silbernitrat:* weisser Niederschlag, welcher rasch gelb, dann schwarz wird. Eine Isolirung von trithionsaurem Salz durch fractionirte Krystallisation ist schon wegen der überaus grossen Leichtigkeit, mit welcher Trithionate unter Schwefelabscheidung in Sulfate übergehen, wohl kaum je zu erhoffen. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung krystallisirt zunächst das röthliche Doppelsulfat $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2$ (unter Schwefelabscheidung), dann Ammoniumsulfat aus. Ammoniumtrithionat, Ammoniak und Manganoxydul (welches wahrscheinlich die Bildung des erwähnten grauvioletten Körpers bedingt) bilden sich vielleicht in folgender Weise:

$$\begin{array}{r|l} S & Mn \\ \hline (NH_4)_2\,SO_3 & O \\ \hline SO_3 & O(NH_4)_2 \end{array}$$

1 Mol. trithionsaures Ammonium aber enthält die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2S$: $\begin{array}{c|l} SO_3 & (HN_4)_2 \\ SO_3 & S \end{array}$, ebenso wie 1 Mol. Mangantrithionat die Elemente von 2 Mol. SO_3 und 1 Mol. MnS:

$$\begin{array}{c|l} SO_3 & Mn \\ SO_3 & S \end{array}$$

Zusätzlich bemerkt Verf., das bei Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Mangansulfid kein Ammoniumsulfid gebildet wird. Die dabei entstehende goldgelbe Flüssigkeit enthält wahrscheinlich ebenfalls eine Polythionsäure, und giebt höchst eigenthümliche Reactionen, über welche ich mir spätere Mittheilung vorbehalte. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 446.)

Ueber einige Legirungen. Von A. Bauer. Auf folgende Art kann PtPb in grösseren Mengen dargestellt werden. Man schmilzt das Platin mit einem kleinen Ueberschuss von Blei unter einer Decke von Boraxglas zusammen, was leicht und unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, lässt hierauf den Tiegel mit dem Metallgemisch sehr langsam, etwa durch Umgeben des Tiegels mit heisser Asche, erkalten, schlägt ihn dann entzwei und erhält nun die Metallverbindung in Form einer sehr schön krystallinischen Masse, welche sich leicht pulvern lässt und durch Behandlung von Essigsäure bei Luftzutritt von dem kleinen Bleiüberschusse sehr rasch befreit werden kann. Die Dichte dieses Produktes wurde, in naher Uebereinstimmung mit den früheren Beobachtungen zu 15.736 bestimmt und zu 14.89 berechnet [1]), woraus hervorgeht, dass bei der Bildung des Bleiplatins eine Contraction stattfindet. Wird das Bleiplatin mit einem solchen Ueberschuss von Blei zusammengeschmolzen, dass eine Legirung entsteht, welche auf ein Atom Platin zwei Atome Blei enthält, so ändert sich das Ansehen derselben wenig; dagegen erscheint es weiss und erhält ein mehr krystallinisches Gefüge beim Schmelzen mit einem Platinüberschuss. *Blei und Quecksilber*, Hg_3Pb_2. Zwei Gewichtstheile Blei wurden geschmolzen, hierauf vorsichtig mit einem Gewichtstheile Quecksilber gemengt und das entstandene Amalgam so lange der Einwirkung von Essigsäure und Kohlensäure ausgesetzt, als Bleiweiss und essigsaures Bleioxyd gebildet wurden. Der hierbei unverändert gebliebene Theil des Amalgams war Hg_3Pb_2. Die Verbindung ist fest, krystallinisch, körnig, weiss, ändert beim Aufbewahren an der Luft stellenweise ihre Farbe ins bläulichgelbe und zeigt bei 17° C. eine Dichte von 12.49. Für ein Amalgam von der Formel Hg_3Pb_2 berechnet sich eine Dichte nach der oben mitgetheilten Formel zu 12.6085 (wobei das specifische Gewicht des Quecksilbers zu 13.557 angenommen wurde). Hieraus ergiebt sich, dass bei Bildung dieses Amalgams keine Verdichtung der Masse stattgefunden hat, was mit den Beobachtungen von Kupffer über die Bleiamalgame nicht übereinstimmt, dagegen mit einer von Crookewitt (Ann. Chem. 68, 290.) über das aus gleichen Atomen Blei und Quecksilber bestehende Amalgam gemachten Mittheilung im Einklange ist. *Blei und Palladium*, Pd_3Pb. Ein Theil granulirtes Blei wurde mit etwas mehr als einem Theil Palladiumblech in einem Porzellantiegel zum Glühen erhitzt, wobei die beiden Metalle rasch und leicht, unter sehr lebhafter Feuererscheinung zusammenschmolzen und nach dem Erkalten eine schöne, krystallinische, spröde und grauweisse Legirung lieferten, die in grobe Stücke zerbrochen und hierauf der Einwirkung der Essigsäure und Kohlensäure in der früher angegebenen Weise ausgesetzt wurde. Dieselbe änderte sich hierbei stark unter Bildung von essigsaurem Blei und Bleiweiss, wurde wiederholt mit verdünnter Essigsäure gewaschen, fein gepulvert, neuerdings der Einwirkung der genannten Agentien ausgesetzt und diese endlich unterbrochen, als man beobachtete, dass auch das Palladium auf diese Weise angegriffen wurde und beim Waschen mit Essigsäure theilweise in Lösung ging. [2]) Uebrigens blieb von diesem Augenblicke an auch die Zusammensetzung der Legirung unverändert. Die Analysen selbst wurden in der Weise vorgenommen, dass man das Blei durch Fällung mit verdünnter

1) Nach der Formel: $\frac{100}{\frac{A}{S} + \frac{A^1}{S^1}}$ wobei S und S^1 die specifischen Gewichte der betreffenden Metalle, und A und A^1 den Procentgehalt in der Verbindung bedeuten.

2) Palladiumoxydul, durch Fällung der salpetersauren Lösung des Metalles mit kohlensaurem Natron erhalten, ist, wie Verf. sich überzeugte, in verdünnter Essigsäure leicht löslich. Diese Lösung wird bei längerem Kochen theilweise reducirt und metallisches Palladium abgeschieden.

Schwefelsäure von Palladium trennte, wobei man einen Ueberschuss des Fällungsmittels anwenden muss, um die Bildung und Abscheidung von basisch-schwefelsaurem Palladiumoxydul zu verhindern. Der entstandene Blei-Niederschlag muss bis zur völligen Befreiung von Palladium mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und diese dann durch verdünnten Weingeist verdrängt werden. Die weingeisthaltigen Waschwässer sind zu entfernen, da die Palladiumlösung bekanntlich durch Alkohol rasch reducirt wird. Das Palladium selbst wurde aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nach Neutralisation mittelst Sodalösung durch Quecksilbercyanid gefällt und schliesslich als Palladium gewogen.

Die Verbindung stellt ein krystallinisches, stahlgraues Pulver dar, ist schwer schmelzbar und zeigt ein specifisches Gewicht von 11.255.[1] Für die Verbindung Pd_3Pb berechnet sich dasselbe zu 11.65. Als negative Electrode für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet, nimmt diese Verbindung, wenigstens unter den Umständen, wie Verf. bisher den Versuch angestellt hat, keinen Wasserstoff an, während reines Palladium unter denselben Umständen eine bedeutende Aufnahme von Wasserstoff zeigte. *Blei und Gold. Blei und Silber.* 1.5 Theile Gold wurden mit 11 Th. Blei, und 10 Theile Silber mit 7 Th. Blei durch Zusammenschmelzen legirt, die entstandenen Legirungen zu sehr dünnem Blech ausgewalzt und dieses der Einwirkung von Essigsäure, Kohlensäure und Luft ausgesetzt. In beiden Fällen wurde eine starke Bleiweissbildung beobachtet und dieses Salz durch wiederholte Behandlung mit ganz verdünnter Essigsäure entfernt. Der hierbei schliesslich bleibende Rückstand war jedoch im ersten Falle nahezu reines Gold und im zweiten Falle nahe reines Silber, und zwar erschien das Metall jedesmal in Form einer pulverigen Masse, welche einem Aggregat von Krystallen täuschend ähnlich sah. *Zink und Kupfer*, Cu_3Zn. Verf. führt an, dass Franz Hoffmann ein zufällig entstandenes krystallinisches Messing von der Formel Cu_3Zn analysirt hat. Ferner hat Crookewitt (Ann. Chem. Pharm. 68, 292.) schon vor vielen Jahren mehrere Legirungen des Zinkes mit Kupfer studirt, welche nach bestimmten chemischen Formeln zusammengesetzt waren, und die er deshalb auch für chemische Verbindungen hielt, allein keine der von ihm dargestellten Verbindungen hatte die oben angegebene Zusammensetzung.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 449.)

Zur Constitution des Aesculins. Von Hugo Schiff. Für *Aesculetin* hat Verf. gefunden, dass bei Einwirkung von Acetanhydrid oder Chloracetyl das bereits früher von Nachbaur (Ann. Chem. Pharm. 107, 248.) erhaltene wohlkrystallisirte Acetylderivat entsteht, für welches er mittelst direkter acidimetrischer Probe dargethan hat, dass es *Triacetylaesculetin* $C_9H_3(C_2H_3O)_3O_4$ ist. Es war dies durch die blosse Elementaranalyse nicht hinreichend bewiesen, da sämmtliche Acetylaesculetine fast die gleiche Zusammensetzung haben. Bei Einwirkung von Anilin auf Aesculetin tritt C_6H_5N hinzu bei 200° bildet sich *Trianilaesculetin* $C_9H_6O(C_6H_5.N)_3$ als amorphes braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother Farbe löst. Das *Paraaesculetin* hat Verf. nach den Angaben von Rochleder dargestellt und bestätigt, dass es die Zusammensetzung des Aesculetins besitzt. Es hat dasselbe vollkommen die Eigenschaften eines Aldehyds und ist durch sehr energische Reductionswirkungen ausgezeichnet. Alkalisches Kupfertartrat, Indigo, Silbersalze u. s. w. werden schon in der Kälte reducirt. Die aldehydischen Eigenschaften des Paraaesculetins sprechen sich auch darin aus, dass es der

---

1) Es muss hierbei bemerkt werden, dass zu dieser Dichtebestimmung nur eine sehr geringe Menge Substanz verwendet werden konnte.



Einwirkung des Anilins viel leichter zugänglich ist. Das Endprodukt ist auch in diesem Falle Trianilaesculetin. — Gegen Acetanhydrid zeigt es sich vom Aesculetin gänzlich verschieden, sofern das Paraaesculetin die *Einführung von Acetyl nicht mehr erlaubt.* Auch die leichtere Einwirkung des Anilins kann nur dadurch erklärt werden, dass unter dem Einfluss des Anilins bei höherer Temperatur die alkoholischen Gruppen (C.OH) sich in Aldehydgruppen (CH.O) verwandeln. (Dt. chem. Ges. Berlin 1871, 472)

Ueber Biuret. Von H. Huppert und J. Dogiel. Die Ueberführung des Allophanäthers in Biuret ist gelungen, als derselbe in einer Ammoniakatmosphäre geschmolzen wurde; zweckmässig ist es dabei, den geschmolzenen Aether nur in dünner Schicht der Einwirkung des Ammoniaks auszusetzen. Es destillirt dabei reichlich Alkohol ab. Die Ausbeute ist eine geringe, und das Produkt sehr unrein, die Reaction verläuft aber verhältnissmässig schnell, so dass die Schmelze schon nach kurzer Zeit mit Kalilauge und schwefelsaurem Kupfer die Biuretreaction giebt. Dass das Produkt ein sehr unreines sein muss, ist leicht ersichtlich. Der Allophansäureäther beginnt bei ungefähr 115° zu sublimiren, das Sublimat wird zuletzt sehr beträchtlich und kann auch durch Klopfen an das Kölbchen nur unvollständig losgelöst werden. Es entgeht deshalb ein nicht unbeträchtlicher Theil des Aethers der Reaction. Da ferner, wie auch Hofmann angiebt, die Schmelztemperatur des Biurets (190° nach H.) mit der Zersetzungstemperatur desselben zusammenfällt, das Biuret aber früher schmilzt, als der Allophansäureäther, so muss das gebildete Biuret schon zum Theil zersetzt sein, wenn noch nicht aller Allophansäureäther in das Amid verwandelt ist. Die aus dem Biuret entstandene Cyanursäure liess sich aus dem Produkte theilweise durch basisch essigsaures Blei oder kohlensaures Siber entfernen, der Rest, sowie der Allophanäther wurden durch Umkrystallisiren entfernt. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 475.)

Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Hydrophtalsäure. Von K. Mizerski. Hydrophtalsäure und Jodwasserstoffsäure wirken erst bei der Temperatur zwischen 240—250° C. aufeinander ein. Die Zersetzung vollendet sich nach sechsstündigem Erhitzen. Beim Oeffnen der Röhren entwich ziemlich viel Gas. Als Hauptproduct der Reaction wurde ein Körper erhalten, der, durch Auspressen zwischen Fliesspapier und durch Auskochen mit Wasser von Jod befreit, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Bei 105° C. getrocknet gab diese Verb. dieselben Zahlen wie die vor Kurzem von A. Baeyer aus Tetrahydrophtalsäure dargestellte Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Da der Schmelzpunkt 207° ebenfalls übereinstimmt, so ist nicht daran zu zweifeln, dass beide Körper identisch sind. Die Ausbeute ist eine ziemlich ergiebige, 60—65%.

Als Nebenproduct wurde noch eine Säure erhalten, die sich durch ihre viel grössere Löslichkeit in kaltem Wasser, durch einen niedrigeren Schmelzpunkt 165° C—167° C und durch ihr anderes Aussehen unter dem Mikroskope deutlich von der Hexahydrophtalsäure unterscheidet. Die geringe Menge der erhaltenen Verb. verhinderte bis jetzt, die Zusammensetzung derselben festzustellen. Als drittes Product der Reaction, jedoch in sehr geringen Mengen, bildete sich ein Kohlenwasserstoff.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 558.)

Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

Von Adolf Baeyer.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 457, 555, 658.)

I. *Ueber Gallein.* Erhitzt man Pyrogallussäure mit Phtalsäure, oder besser mit Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit roth und wird nach kurzer Zeit beinahe undurchsichtig. Die Schmelze löst sich in heissem Wasser zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine, körnige Krystalle eines neuen Farbstoffes, den Verf. Gallein nennen will, absetzt. Zur Darstellung im grösseren Massstabe hat es sich zweckmässig gezeigt, 1 Th. Phtalsäureanhydrid mit 2 Th. Pyrogallussäure einige Stunden auf 190—200° bis zum Dickwerden der Masse zu erhitzen. Man löst die Schmelze dann in heissem Alkohol, filtrirt und verdünnt mit Wasser, wobei sich ein sehr reichlicher, aus beinahe reinem Gallein bestehender Niederschlag abscheidet, der nur noch einmal aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Der ganze Vorgang hat im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit der Bildung des Anilinroths.

Das Gallein ist in auffallendem Lichte braunroth, in durchfallendem blau, beim Eintrocknen einer Lösung zeigt es einen grüngelben Metallglanz. Beim Erhitzen verkohlt es ohne begleitende Erscheinungen, in heissem Wasser ist es mit rother Farbe schwer, in kaltem beinahe unlöslich, in Alkohol leicht mit dunkelrother Farbe; in Aether ist es schwer löslich, ohne demselben eine Färbung zu ertheilen. Kalilauge löst es zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit missfarbig wird, Ammoniak mit violetter Farbe. Mit Thonerde und Eisenoxyd gebeiztes Zeug färbt sich damit ähnlich wie mit Rothholz, nur etwas blauer, an. Die Farben stehen in der Mitte zwischen denen des Rothholzes und Blauholzes, in Beständigkeit und Schönheit gleichen sie aber ersteren mehr. Vergleicht man nun die Eigenschaften des Galleins mit denen des Hämateins $C_{16}H_{12}O_6$, so zeigt sich die grösste Uebereinstimmung. Beide verkohlen ohne Sublimat, beide lösen sich in Kalilauge mit blauer, bald schmutzig werdender Farbe, in Ammoniak mit violetter. Gallein wird auf synthetischem Wege aus Pyrogallussäure erhalten, Hämatein giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat nach Franz Reim Pyrogallussäure. Wie das Hämatein endlich durch Reductionsmittel in Hämatoxylin übergegeführt wird, welches durch Oxydationsmittel von Neuem Hämatein giebt, so verwandelt sich auch das Gallein in einer sauren Reduktionsflüssigkeit in das farblose Gallin, einen schön krystallisirenden Körper, der mit Ammoniak übergossen, in Gallein übergeht. Das Gallein enthält aber etwas weniger Wasserstoff als das Hämatein. Ausser der Phtalsäure geben auch Trimesin-, Pyromellith-, Prehnitsäure und Bittermandelöl beim Schmelzen mit Pyrogallussäure dem Gallein ähnliche Verbindungen, während Terephtal-, Benzoe-, Oxal- und Bernsteinsäure

ohne Wirkung sind. Das Galleïn, Phtalein der Pyrogallussäure wird beim Umkrystallisiren entweder als braunrothes Pulver, oder in kleinen metallisch grünen Krystallen erhalten. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die genau mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7$ übereinstimmen und die also die Entstehung der Verbindung nach folgender Gleichung wahrscheinlich machen: $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$. Das Galleïn liefert bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phtalsäure.

Die Gallerythrosäure von Wackenroder oder Blaugallussäure von Berzelius ist nicht mit dem Galleïn identisch, das letztere ist eine viel beständigere und schönere Substanz.

Kocht man Gallein mit viel Wasser unter Zusatz von Zink und verdünnter Schwefelsäure, so verwandelt sich nach einiger Zeit die dunkle Farbe der Flüssigkeit in eine hellrothgelbe. Nach dem Abfiltriren von etwas gebildetem Harz ist die Flüssigkeit ganz klar, trübt sich aber beim Erkalten durch Abscheiden von Oeltropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstaren. Nach mehreren Tagen ist eine beträchtliche Menge von grossen braunrothen Krystallen entstanden, die aus mit Galleïn verunreinigtem *Gallin* bestehen. Uebergiesst man diese Krystalle mit trocknem Aether, so lösen sie sich mit grosser Leichtigkeit, nach wenigen Minuten scheiden sich indessen aus der dunklen Flüssigkeit grosse glänzende farblose Krystalle ab, die nur noch schwierig in Aether löslich sind, leider aber an der Luft sofort porzellanartig werden und zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Noch besser als Aether eignet sich eine wässrige Lösung von Pyrogallussäure zum Umkrystallisiren des Gallins. Es löst sich nämlich darin in der Wärme mit grosser Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten sofort in schönen glänzenden Rhomboedern und Prismen, die beinahe ganz farblos sind, weil das Galleïn durch die Pyrogallussäure in Lösung erhalten wird. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung stimmt ungefähr mit der Formel $C_{20}H_{18}O_7$ überein. Das Gallin färbt sich sowohl in wässriger Lösung als in fester Form sehr leicht roth und ist unbeständiger als das Hämatoxylin, mit dem es sonst die grösste Aehnlichkeit besitzt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und scheidet sich daraus beim schnellen Abkühlen in Oeltropfen, die krystallinisch erstarren, beim langsamen in grossen Krystallen ab; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Das Zerfallen und Trübewerden der Krystalle erinnert an das Verhalten des Hämatoxylins, ebenso der Geschmack, der zuerst angenehm, hinterher adstringirend ist. Gebeiztes Zeug färbt es wie Galleïn.

II. *Cöruleïn* und *Cörulin.* Erhitzt man Galleïn mit 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 200°, so verwandelt sich die rothbraune Farbe der Lösung nach einiger Zeit in eine grünlichbraune. Nach Beendigung der Reaction, die daran erkannt wird, dass eine Probe mit Wasser erwärmt dunkle Flocken bildet ohne die Flüssigkeit zu färben, giesst man die Masse in viel Wasser und wäscht den sehr

voluminösen, beinahe schwarzen Niederschlag mit heissem Wasser aus. Dieser besteht aus reinem *Cörulein* und trocknet beim Erwärmen im Wasserbade zu einer spröden, bläulich schwarzen Masse ein, die beim Drücken etwas Metallglanz annimmt. Bei 180° getrocknet gab das Cörulein Zahlen, die sich mit der Formel $C_{20}H_{10}O_7$ vereinigen lassen und auf folgende Gleichung führen: $C_{18}H_{14}O_7$ — H_2H—H_2 = $C_{18}H_{10}O_6$. Das Cörulein verkohlt beim Erhitzen unter Bildung eines äusserst geringen farblosen Sublimats, beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt es eine kleine Menge eines festen, gelben, dem Chrysen ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Es löst sich in heisser concentrirter Schwefelsäure mit olivenbrauner Farbe und krystallisirt beim Erkalten daraus in harten Warzen. In Wasser, Alkohol und Aether löst es sich äusserst wenig, in Essigsäure leichter mit schmutzig grüner Farbe. In heissem Anilin ist es dagegen leicht und mit prachtvoll indigoblauer Farbe löslich, die bei Zusatz von etwas Alkohol oder Essigsäure bestehen bleibt. Bei grösserer Verdünnung scheiden sich blaue Flocken ab. Eine solche mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Wolle indigoblau. Das Cörulein löst sich in Alkalien mit schön grüner Farbe, die sich an der Luft nicht verändert, mit den Erden giebt es grüne Lacke. Mit Thonerde gebeiztes Zeug kann damit grün, mit Eisenoxyd gebeiztes braun gefärbt werden, die Farben vertragen das Seifen sehr gut und scheinen an Beständigkeit mit den Krappfarben zu wetteifern.

Durch Reductionsmittel wird das Cörulein in *Cörulin* übergeführt, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und in dieser Lösung eine schön grüne Fluorescenz zeigt. Das Cörulin scheint übrigens auch direct aus dem Reductionsproduct des Galleïns, aus dem Gallin, erhalten zu werden, da dieses bei ganz gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Masse giebt, die nach dem Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether dieselbe Fluorescenz zeigt. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung des Cöruleïns aus dem Galleïn eine ganz einfache, nicht tiefgreifende Reaction stattfindet. Am leichtesten wird das Cörulein durch Ammoniak und Zinkstaub reducirt; die grüne Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelbroth, oxydirt sich aber an der Oberfläche sofort wieder, so dass die rothe Flüssigkeit mit grünen Blasen bedeckt wird.

Die Chinesen besitzen einen grünen Pflanzenfarbstoff, das Lo-Kao, der in vielen Beziehungen dem Cörulein ähnlich sieht. Er ist auch blau, giebt einen grünen Thonerdelack und reducirt sich mit Ammoniak und Zinkstaub leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft wieder grün wird.

III. *Ueber die Phenolfarbstoffe.* Die weitere Verfolgung der Reaction, welche zu der Bildung des Galleïns Veranlassung giebt, bestätigt, dass die Phtalsäure nicht, wie Verf. zuerst angenommen, blos wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andrerseits eine grosse Reihe organischer

Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergiebt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferente Verbindungen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper wird Verf. mit der Endung —in, die reducirten mit —eïn bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben mit Schwefelsäure erhitzt neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht enfärbt werden. 1. *Phenol.* Phtalsäureanhydrird wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Verbindung, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferente Verbindungen erzeugt. Es gelingt indessen die Reaction in demselben Sinne, in dem sie begonnen, weiter zu führen, wenn man beim Erhitzen etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzt. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 120—130° eines Gemenges von 10 Theilen Phenol, 5 Theilen Phtalsäureanhydririd und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Masse, die nach dem Auskochen mit Wasser ein Harz liefert, das sich mit Benzol ausgekocht in ein gelblich weisses Pulver verwandelt. In Kali gelöst und mit Salzsäure gefällt, wird es als flockiger harzartiger Niederschlag von beinahe weisser Farbe erhalten, der körnig zusammensinkt. Bei 100° getrocknet zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_4$.

Das *Phtalein des Phenols* entsteht daher nach folgender Gleichung, die der Bildung des Sulfobenzids aus wasserfreier Schwefelsäure und Benzol entspricht: $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. Hiernach wäre die einfachste Annahme, dass die Phtalsäure in zwei Phenole eingreift und eine Verbindung liefert, die dem Sulfobenzid entspricht: $C_6H_4(CO . C_6H_4OH)_2$. Wenn dieser Vorgang vielleicht dabei auch stattfindet, so ist er doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht der einzige, weil das Phtalein sich in Kalilauge mit prachtvoller Fuchsinfarbe löst und durch Zinkstaub in alkalischer Lösung entfärbt wird. Nach obiger Formel könnte diese Erscheinung nur durch das Verhalten der Acetongruppe hervorgerufen werden; nach den bisherigen Erfahrungen ist es aber wahrscheinlicher, dass eine chinonartige Gruppe dazu Veranlassung giebt. Das Phtalein ist isomer mit dem Phtalsäureäther des Phenols. Erhitzt man Phenol mit Phtalsäurechlorid und fügt dann Kali hinzu, so bleibt ein Oel ungelöst, das höchst wahrscheinlich Phtalsäurephenoläther ist, während die Flüssigkeit die dem Phtalein eigenthümliche rothe Farbe annimmt.

Hier laufen also beide Reactionen neben einander her. Erhitzt man das Phtalein mit Zinkstaub und Kalilauge, so entfärbt sich die Flüssigkeit beinahe sofort und Salzsäure scheidet daraus das *Phtalin des Phenols* in weissen Körnern ab. Das Phtalin besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_4$, es haben sich also zwei Wasserstoffatome zum Phtalein hinzuaddirt. Es löst sich in Kalilauge ohne Färbung und diese Lösung färbt sich an der Luft nur langsam, wahrscheinlich unter Rückbildung von Phtalein. Dies letztere bildet sich auch daraus beim Erhitzen an der Luft, wobei es erst ohne Färbung schmilzt und nachher roth wird.

Mellithsäure und Pyromellithsäure wirken ähnlich wie die Phtalsäure auf Phenol ein, am interessantesten ist aber die Wirkung der Oxalsäure, welche bekanntlich Veranlassung zur Entstehung der Rosolsäure giebt. Dale und Schorlemmer (Dt. chem. Ges. 4. 574.) haben kürzlich aus der rohen Rosolsäure das Aurin isolirt und demselben eine Formel mit 24 Atomen Kohlenstoff beigelegt. Nach den Thatsachen, welche jetzt vorliegen, ist es aber viel wahrscheinlicher, dass dieser Körper 25 Atome enthält, weil sonst die Elemente der Oxalsäure nicht füglich eine Rolle bei der Bildung der Rosolsäure spielen könnten. Die Ergebnisse der Analyse stimmen sehr wohl mit dieser Formel überein:

		gef.	$C_{24}H_{18}O_8$	$C_{25}H_{20}O_8$
Aurin	C	66,9	66,6	66,9
	H	4,5	4,2	4,4
		gef.	$C_{24}H_{22}O_{10}$	$C_{25}H_{24}O_{10}$
Aurin mit Krystallwasser . .	C	61,8	61,3	62,0
	H	5,3	4,7	5,4
		gef.	$C_{24}H_{20}O_4$	$C_{25}H_{20}O_4$
Leukoaurin	C	77,7	77,5	78,1
	H	5,6	5,4	5,2

Wenn man nun annimmt, dass bei der Reaction zunächst Leukoaurin gebildet wird — und dafür sprechen die Zahlen, welche Kolbe und Schmitt (Ann. Chem. u. Pharm. 119. 169.) für die rohe Rosolsäure gefunden haben, nämlich 75% C und 5% H — so würde der Vorgang durch folgende Gleichung ausgedrückt sein: $CO_2 + 4C_6H_6O = \underset{\text{Leukoaurin}}{C_{25}H_{20}O_4} + 2H_2O$, welche der Bildung des Phtaleins analog wäre. Man könnte danach das Leukoaurin so formuliren, dass die Kohlensäure in vier Phenole eingreift, wie die Schwefelsäure bei der Bildung der Phenolsulfosäure in ein Phenol: $C\equiv(C_6H_4 . OH)_4$. Das Aurin entstände daraus durch Aufnahme von 4 Atomen O. Die Beobachtung, dass die Rosolsäure mehrere Substanzen enthält, erklärt sich leicht, weil die Kohlensäure auch nach folgender Gleichung wirken könnte: $CO_2 + 2C_6H_6O = C_{13}H_{10}O_3 + H_2O$, weil ferner Oxalsäureverbindungen entstehen könnten, und weil endlich Reductionen und Condensationen denkbar sind.

αNaphtol verbindet sich noch leichter mit Säuren und giebt zum

Theil ausgezeichnet schön krystallisirende Verbindungen. Julian Grabowsky aus Warschau hat dieselben untersucht.

2. *αNaphtol.* Kocht man Naphtol und Phtalsäureanhydrid, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es entweicht ziemlich viel Wasser. Die erkaltete Masse hinterlässt beim Ausziehen mit Alkohol eine weisse Verbindung, die aus heissem Benzol in prachtvoll glasglänzenden, schwach gelblich gefärbten Krystallen auskrystallisirt. In Kalilauge ist die Verbindung nicht löslich, mit alkoholischem Kali erhitzt, verwandelt sie sich in einen grünen Körper. Die Analyse führt zu der Formel $C_{28}H_{16}O_3$, die sich in folgender Weise ableitet: $C_8H_4O_3 + 2C_{10}H_8O = C_{28}H_{16}O_3 + 2H_2O$. Die Constitution könnte demnach sein:

$$C_6H_4 \begin{array}{l} CO \, . \, C_{10}H_6 \diagdown \\ \qquad\qquad\quad > O \\ CO \, . \, C_{10}H_6 \diagup \end{array}$$

Die Verbindung enthält also ein Wasser weniger wie der Phtalsäurenaphtoäther und wie das damit isomere Phtalein des Naphtols, man kann sie daher vorläufig als *Anhydrid des Phtaleins des Naphtols* bezeichnen. Mit Schwefelsäure erhitzt giebt dies Anhydrid einen schön rothen Körper, der aber kein Farbstoff ist und grosse Aehnlichkeit mit der Carminaphte von Laurent besitzt. Er scheint die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_8$ zu haben und ist daher ein Oxydationsprodukt. Beim Erhitzen verkohlt er zum Theil und giebt ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid und von einem dem Alizarin ähnlich sehenden, sich aber ganz anders verhaltenden Körper. Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, verhält sich ganz ähnlich. Ausser einer grünen, in Kali löslichen Verbindung bildet sich eine indifferente weisse, die aus Benzol in Warzen krystallisirt und ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Mellith- und Pyromellithsäure geben bei schwachem Erhitzen Verbindungen, die in Kali mit grüner Farbe löslich sind, in höherer Temperatur indifferente Körper.

Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf 100° erwärmt, giebt einen indifferenten, einen in Kali mit blauer und einen mit grüner Farbe löslichen Körper. Unter diesen letzteren ist höchst wahrscheinlich das eigentliche Phtalein des Naphtols zu suchen.

3. *Resorcin.* Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid auf 195°, so entsteht das Phtalein des Resorcins (Fluorescein). Das Phtalein krystallisirt aus Alkohol in kleinen dunkelbraunen, zu Krusten vereinigten Krystallen; in Kali gelöst und durch Säuren gefällt, erscheint es als ziegelrothes Pulver. Das gefällte zeigte die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_6$, das aus Alkohol krystallisirte $C_{20}H_{12}O_5$; das Phtalein entsteht also folgendermassen: $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$. In alkalischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das farblose Phtalin übergeführt. Mit Schwefelsäure stark erhitzt, giebt es nach Wasserzusatz einen rothen Körper, der sich in Alkalien mit blauer, durch Zinkstaub roth werdender Farbe löst. Mit dieser rothen reducirten Flüssigkeit kann man, wie mit Indigküpe, blau färben, die Farbe ist aber weder schön noch ächt. Im Ganzen zeigt diese Sub-

stanz grosse Aehnlichkeit mit Lackmus. Malin (Ann. Chem. Pharm. 138. 79.) hat bei seiner Untersuchung über das Resorcin durch Einwirkung des Succinylchlorids ein gelbes Harz erhalten, das der Beschreibung nach dem Phtalein sehr ähnlich sieht. Verf. hat den Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholt und eine dem Fluorescin ausserordentlich ähnlich sehende Verbindung erhalten, so dass man nicht daran zweifeln kann, dass sie das *Succinein* des *Resorcins* ist und vermuthlich nach folgender Gleichung entsteht: $C_4H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{16}H_{13}O_5 + 2H_2O$. Vor einiger Zeit hat Verf. (Ann. Chem. Pharm. 155. 257.) ferner gezeigt, dass dem Euxanthon wahrscheinlich die Formel $C_{13}H_8O_4$ zukommt, es würde danach das Carbonein des Resorcins sein: $CO_2 + 2C_6H_6O_2 = C_{13}H_8O_4 + 2H_2O$. Erhitzt man nun Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure, so bekommt man eine gelbe Verbindung, deren Lösung nicht fluorescirt, wie die des Phtaleins und des Succineins, und die sich dem Euxanthon ganz ähnlich verhält, nur dass sie sich nicht sublimiren lässt. Bedenkt man aber, dass bei der Verbindung der Rosolsäure und bei der Einwirkung der Oxalsäure auf Naphtol verschiedenartige Körper entstehen, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass in der gelben Masse Euxanthon enthalten ist, oder dass es wenigstens auf ähnliche Weise gebildet werden kann, zumal da Euxanthon bei der Behandlung mit Salpetersäure Trinitroresorcin liefert.

Mellithsäure, Pyromellithsäure und Phtalsäurealdehyd geben dem Phtalein ähnliche Verbindungen.

4. *Hydrochinon.* Hydrochinon mit Phtalsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt ein rothes Phtalein, das in Kali mit violetter Farbe löslich ist. Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeiztes Zeug färbt es ungefähr wie Rothholz.

5. *Brenzcatechin.* Erhitzt man Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Verbindung scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.

6. *Pyromellithsäure* giebt eine von Gallein verschiedene Verbindung, obgleich ihr Färbevermögen ganz mit dem des Galleins übereinstimmt. Eine grosse Anzahl organischer Säuren geben übrigens mit Pyrogallussäure ähnliche Farbstoffe, die aber meistens weniger gute Eigenschaften besitzen und entweder harzig oderleicht löslich in Wasser sind. So liefert z. B. *Bernsteinsäureanhydrid* mit Pyrogallussäure geschmolzen einen ähnlichen, aber unreinen Farbstoff; bei Anwendung von *Oxalsäure* muss man Glycerin zusetzen, die Flüssigkeit färbt sich dann beim Erhitzen schön roth. Auch andere organische Verbindungen, *Bittermandelöl*, *Aceton* u. s. w. lassen sich, wie es scheint, nach demselben Verfahren mit der Pyrogallussäure verbinden.

7. *Phloroglucin.* Phloroglucin aus Morin dargestellt, giebt bei

Zusatz von Schwefelsäure mit Phtalsäureanhydrid einen gelben, Morin einen rothen Körper.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die besprochene Reaction bei allen Phenolen und wahrscheinlich auch bei allen ähnlichen Körpern stattfindet. Bei den bisher untersuchten Verbindungen kann man die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen, in die Phenole einerseits und andererseits in die Gruppen, welche jene zusammenhalten. Die Gegenwart der Phenole ist offenbar der Grund, weshalb die Körper gefärbt sind, da die Natur des zusammenhaltenden Körpers in der Regel die Farbe wenig oder gar nicht verändert.

Bindesubstanz	Chromogener Bestandtheil.			
	Phenol	Naphtol	Resorcin	Pyrogallussäure u. s. w.
Phtalsäure .	Phtalein des Phenols	—	Fluorescin	Gallein
Bernsteinsäure	—	—	Malin's Substanz	—
Kohlensäure	Rosolsäure	—	Euxanthon	—
u. s. w.				

Ein grosser Theil der natürlichen Farbstoffe und besonders die Holzfarbstoffe werden gewiss ihren Platz in dieser Tabelle finden und die Synthese derselben dürfte kaum noch Schwierigkeiten darbieten, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheils festgestellt ist. Die Untersuchung des letzteren ist in den meisten Fällen durch Schmelzen mit Kali oder Behandlung mit Salpetersäure ausführbar, das Studium der Bindesubstanz wird wohl aber grössere Schwierigkeiten machen, da in den natürlichen Farbstoffen wenig beständige Gruppen aus der Zucker- oder Pflanzensäurefamilie diese Rolle zu spielen scheinen. Betrachtet man z. B. das Hämatein, so weiss man nach Franz Reim's (Dt. chem. Ges. Berlin, 4. 329.) Untersuchungen, dass es Pyrogallussäure beim Schmelzen mit Kali liefert. Dies ist nun zwar kein Beweis, dass es wirklich ein Abkömmling dieser Substanz ist und nicht etwa des Hydrochinons oder des Brenzcatechins, die durch das Schmelzen erst in Pyrogallussäure verwandelt werden könnten, indessen wird man doch nur unter diesen drei Verbindungen zu wählen haben. Die Bindesubstanz kann, wenn die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ richtig ist, nur 4 Atome Kohlenstoff haben, die Synthese des Blauholzfarbstoffes wird also nach einer von den folgenden Gleichungen möglich sein:

$$C_4H_6O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$$

$$C_4H_6O_4 + 2C_6H_5O_3 = C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$$

Aepfelsäure.

$$C_4H_6O_4 + C_6H_6O_2 + C_6H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$$

Bernsteinsäure.

Auch die Familie des Rosanilins wird sich bei genauerer Untersuchung wohl dieser Klasse von Farbstoffen anschliessen, da das Methyl des Toluidins in ihnen die Rolle der Bindesubstanz zu spielen und der Stickstoff ebenso Farbe erzeugend zu wirken scheint, wie

der Sauerstoff in den Phenolfarbstoffen. Die Umstände, unter denen das Rosanilin und die Phenolfarbstoffe gebildet werden, sind ja auch einander ganz ähnlich, nur dass bei den einen Wasserstoff, bei den andern Wasser entzogen wird.

Ausser der Bildung der Rosolsäure ist übrigens noch eine Reaction bekannt, die mit den beschriebenen Aehnlichkeit zu haben scheint, dies ist die Bildung der Salicylsäure aus Phenol, Kohlensäure und Natrium: $CO_2 + C_6H_6O = C_7H_6O_3$. Es scheint dieser Vorgang in ähnlicher Beziehung zu der Entstehung der Phenolfarbstoffe zu stehen wie die Bildung der Benzolsäure zu der des Sulfobenzids, wenn auch der eine verwickelter ist wie der andere.

Ueber Benzophenonsulfosäuren.

Von W. Staedel.

Meines Wissens ist die Darstellung einer Benzophenonsulfosäure noch nicht versucht worden. Ueber das Verhalten des Benzophenons zu Schwefelsäure liegt nur eine Notiz vor, nämlich die des Entdeckers des Benzophenons, Eugen Peligot, welche besagt, dass Benzophenon selbst in der Kälte beim Zusammenbringen mit Schwefelsäure braun gefärbt und zersetzt werde. In verschiedenen Lehrbüchern ist angegeben, dass Benzophenon in der Kälte in Schwefelsäure löslich sei, aus dieser Lösung aber durch Wasser unverändert gefällt werde. Ich kann diese letztere Angabe bestätigen. Erwärmt man dagegen Benzophenon mit Schwefelsäure einige Zeit nur ganz gelinde, so wird aus der entstandenen Lösung durch Wasser nur wenig oder gar kein Benzophenon gefällt. Rascher findet diese Veränderung bei Anwendung rauchender Schwefelsäure statt.

Zur Darstellung der Sulfosäure verwandte ich meistens ganz reines farbloses gross krystallisirtes Benzophenon, bei dessen Auflösung in rauchender Schwefelsäure jedoch stets eine schwache Braunfärbung eintrat. Die Lösung des Benzophenon in Schwefelsäure wurde so lange gelinde (nicht bis zur Wassersiedehitze) erwärmt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht merklich getrübt wurde, alsdann wurde mit Wasser verdünnt, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt, abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Es schied sich aus der stark eingeengten Flüssigkeit beim Stehen eine weisse undeutlich krystallinische Masse aus, die auf ein Filter gebracht mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe von der Mutterlauge möglichst volllsständig befreit wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gelang es mir, schöne isolirte nadelförmige Krystalle, die vollkommen rein aussahen, zu erhalten. Es waren diese das Barytsalz einer *Benzophenondisulfosäure.* Aus diesem Barytsalz habe ich Kali- und Natronsalz darge-

stellt, welche beide in Wasser sehr leicht löslich sind und noch nicht in schönen Krystallen erhalten werden konnten.

Der *Benzophenondisulfosaure Baryt,* $C_{13}H_8O(SO_3)_2Ba$, krystallisirt wasserfrei und ist in Wasser nicht leicht löslich.

Neben diesem schön krystallisirenden Barytsalz ist in der Lösung noch mindestens ein anderes Barytsalz enthalten, welches sich beim Eindampfen der Mutterlaugen abschied und sich dann erst beim längeren Erwärmen mit Wasser wieder löste. Ich habe, obgleich ich mich von der Reinheit nicht habe überzeugen können, einmal einen solchen Niederschlag analysirt und gefunden, dass derselbe fast eben so viel Baryum enthält, wie das schön krystallisirende Barytsalz.

Es scheinen demnach bei der Behandlung von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure mehrere isomere Benzophenonsulfosäuren zu entstehen.

Für die Erkenntniss der Constitution der Benzophenondisulfosäure war der Versuch des Schmelzens der Kalisalze mit Kalihydrat entscheidend.

Hierbei entstehen mehrere Produkte.

Ich habe das Gemenge der durch Fällung der Rohlauge mit kohlensaurem Kali erhaltenen Kalisalze mit Kalihydrat geschmolzen, wobei ich die Temperatur möglichst niedrig hielt und die Einwirkung lange andauern liess. Nach dem Ansäuern der Lösung der Schmelze mit Schwefelsäure konnte durch Schütteln mit Aether eine reichliche Menge eines Körpers ausgezogen werden, der nach dem Abdestilliren des Aethers als eine gelbbraune krystallinische Masse zurückblieb. Dieser Körper war in heissem Wasser löslich und schied sich beim Erkalten der Lösung wieder in Krystallen aus. In Alkohol war er ungemein leicht löslich und gelang es mir nicht, aus einer alkoholischen Lösung gute Krystalle zu erhalten.

Die wässerige Lösung des Körpers war in der Hitze klar, trübte sich aber sehr bald, so lange sie noch warm war, beim Erkalten schieden sich wie erwähnt, Krystalle aus, die leicht als ein Gemenge erkannt werden konnten. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der sich zuerst ausscheidenden Krystalle gelang es mir, einige schöne, farblose, isolirte Krystalle zu erhalten, die zuerst bei 203—205° C. und nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 206—208° C. (uncorrigirt) schmolzen. Diese Krystalle lassen sich sehr schön sublimiren, wobei ein krystallinisches Sublimat erhalten wurde, welches Schneekrystallen sehr ähnlich sah. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 195—198° C., was wohl darin seinen Grund hat, dass eine Spur eines Zersetzungsproduktes beigemengt war.

Die wässerige Lösung der Krystalle gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Aussehen der Krystalle sowohl, als auch ihr Schmelzpunkt legten die Vermuthung nahe, dass dieselben *Paraoxybenzoësäure* seien. Eine genaue Vergleichung derselben mit reiner Paraoxybenzoësäure bestätigte diese Vermuthung.

Ich machte bei dieser Gelegenheit die Beobachtung, dass sich reine Paraoxybenzoësäure fast vollständig unzersetzt sublimiren lässt, wobei jedoch zu bemerken ist, dass der Schmelzpunkt der sublimirten Säure um mehrere Grade niedriger liegt, als der der aus Wasser krystallisirten, was wohl darin seinen Grund hat, dass ein Minimum Phenol den sublimirten Säuren beigemengt ist.

Ueber die Natur der zweiten, jedenfalls von der Parabenzoësäure verschiedenen Substanz kann ich noch keine genaueren Angaben machen. Dieselbe ist eine Säure, die in heissem, aber namentlich auch in kaltem Wasser viel leichter löslich ist, als die Parabenzoësäure. An Metaoxybenzoësäure ist daher nicht zu denken, vielmehr vermuthe ich, dass dieselbe eine Dioxybenzoësäure ist.

Um mich zu vergewissern, ob beim Schmelzen der Benzophenonsulfosäuren mit Kalihydrat ein phenolartiger Körper, etwa Dioxybenzophenon, $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$, entstanden sei, sättigte ich die Lösung der aus der Kalischmelze erhaltenen Krystalle mit kohlensaurem Natron und schüttelte die schwach alkalische Lösung mit Aether aus, wobei etwa vorhandene phenolartige Körper hätten in ätherische Lösung gehen müssen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren nur eine höchst geringe Menge eines dunkelbraunen Oeles, welches stark nach Phenol roch. Bei nochmaliger Wiederholung der beschriebenen Versuche, werde ich mein Augenmerk auch auf diese Substanz richten.

Ich habe dieser vorläufigen Mittheilung, welcher ich wohl bald eine ausführlichere folgen lassen werde, nur noch hinzuzufügen, dass das schön krystallisirende Barytsalz in relativ grösserer Menge erhalten wurde und dass von den Produkten des Schmelzens mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure die Hauptmenge ausmachte. Es ist offenbar Paraoxybenzoësäure das Zersetzungsprodukt der das schön krystallisirende Barytsalz liefernden Benzophenondisulfosäure. Es lässt sich demnach diese Säure als *Benzophenonparadisulfosäure* bezeichnen, wonach sie die Formel

$$SO_3H.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3H$$

hätte, in welcher SO_3H und CO die Stellung 1.4 in jedem der beiden Benzolringe einnähmen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verläuft die Zersetzung nach folgender Gleichung:

$$SO_3K.C_6H_4.CO.C_6H_4.SO_3K + 3KOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} + C_6H_5OH + 2K_2SO_3.$$

Der grösste Theil des nach dieser Gleichung zu erwartenden Phenols scheint übrigens zerstört, oxydirt zu werden, denn die beobachtete Menge von Phenol war relativ sehr gering und entsprach keineswegs der vorhandenen Paraoxybenzoësäure.

Betrachtungen über die etwaige Entstehungsweise der neben Paraoxybenzoësäure beobachteten Verbindung halte ich zurück, da

ich zuerst meine Vermuthung, dass dieselbe eine Dioxybenzoësäure sei, experimentell prüfen will.

Ich mache hier nur noch darauf aufmerksam, dass da an die Bildung einer Benzophenonmetadisulfosäure kaum gedacht werden kann, weil sonst hätte Oxybenzoësäure beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen müssen, die CO-Gruppe in der Form, wie sie beim Benzophenon in den Benzolringen sitzt, stark abstossend auf da eintretende SO_3H zu wirken scheint, da lediglich ein Körper der Parareihe entsteht.

Tübingen, Januar 1872.

Ueber Benzoylderivate des Hydroxylamins.

Von W. Lossen.

Im Hydroxylcylamin lassen sich leicht ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen. *Benzhydroxylamin* und *Dibenzhydroxylamin* sind Säuren und werden deshalb im nachstehenden *Benzhydroxamsäure* und *Dibenzhydroxamsäure* genannt, analog der von H. Lossen (diese Zeitschr. N. F. 3, 129.) beschriebenen Oxalohydroxamsäure. Einige vorläufige Beobachtungen über die Dibenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxylamin) hat K. A. Heintz (diese Ztschr. N. F. 5, 733.) mitgetheilt.

Darstellung der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure. K. A. Heintz (l. c.) erhielt Dibenzhydroxamsäure durch Erhitzen von trockenem, salzsaurem Hydroxylamin mit Chlorbenoyl; die Einwirkung ist schwierig zu reguliren, die Ausbeute gering. Ohne besseren Erfolg ist das Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei 110 bis 120° siedenden Kohlenwasserstoff; neben verhältnismässig geringen Mengen von Dibenzhydroxamsäure und noch geringeren Mengen von Tribenzhydroxylamin entstehen hauptsächlich Neben- oder Umsetzungsprodukte. Sehr leicht dagegen wirkt eine wässerige Lösung von freiem Hydroxylamin auf Chlorbenzoyl ein, und in derselben wird selbst bei Gegenwart von kohlensaurem Natron fast alles Chlorbenzoyl theils in Benzhydroxamsäure, theils in Dibenzhydroxamsäure verwandelt. Man löst 1 Th. salzsaures Hydroxylamin in der 8 bis 10fachen Menge Wasser, fügt dazu 2 Th. wasserfreie Soda und setzt dann portionenweise unter häufigem Umschütteln 3 Thl. Chlorbenzoyl zu. Etwa eintretende lebhafte Erwärmung ist durch Einstellen des Mischgefässes in kaltes Wasser zu mässigen. Die Verhältnisse sind so gewählt, dass gleichzeitig Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure entstehen, weil letztere sich doch stets bildet, selbst bei Anwendung von nur soviel Chlorbenzoyl, als theo-

retisch zur Bildung von reiner Benzhydroxamsäure erfordert wird. Nach Beendigung der Einwirkung, während welcher sich ein bittermandelölartiger Geruch bemerkbar macht, findet sich die in Wasser fast unlösliche Dibenzhydroxamsäure nebst einem Theile Benzhydroxamsäure ausgeschieden; ein erheblicher Theil der letzteren bleibt aber auch in der Lösung und wird aus derselben gewonnen, indem man durch Zusatz von Barytwasser unlösliches benzhydroxamsaures Baryum niederschlägt und dieses nach dem Auswaschen in warmem Wasser vertheilt, mit der gerade erforderlichen Menge von Schwefelsäure zerlegt. Das unlösliche Reaktionsprodukt löst man in kochendem starkem Alkohol; beim Erkalten scheidet die meiste Dibenzhydroxamsäure sich aus, weitere Mengen derselben erhält man beim Abdampfen der Mutterlauge bei mässiger Wärme. Die letzten Mutterlaugen enthalten die in Alkohol leicht lösliche Benzhydroxamsäure nebst etwa vorhandener Benzoesäure; vermischt man dieselben mit mässig warmem Wasser, so bleibt die Benzhydroxamsäure, fast völlig frei von Dibenzhydroxamsäure, in Lösung und kann durch Verdunsten in mässiger Wärme daraus gewonnen werden. — Die Dibenzhydroxamsäure ist leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren zu reinigen. Die rohe Benzhydroxamsäure zeigt eine starke rothe Färbung, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nicht leicht zu entfernen ist. Man erhält die Säure aber schnell rein, indem man sie in möglichst wenig warmem Alkohol löst, und die beim Erkalten der Lösung, resp. freiwilligem Verdunsten der Mutterlauge anschiessenden Krystalle mit absolutem Aether wäscht. Dieses nöthigen Falls zu wiederholende Verfahren entfernt sowohl die färbenden Verunreinigungen, als etwa noch vorhandene Benzoesäure. — Bei einem quantitativen Versuch wurden 90 Proc. des angewendeten Chlorbenzoyls in Hydroxylaminderivate übergeführt. —

Die Dibenzhydroxamsäure lässt sich wegen ihrer Unlöslichkeit auch ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz darstellen. Eine Hydroxylamin enthaltende Flüssigkeit, wie sie durch Reduktion von Salpetersäure mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, genügt zu ihrer Gewinnung. 354 Grm. Zinn werden in einem Kolben mit 112 Grm. Salpetersäure von 1,4 specif. Gew., 800 C.C. Salzsäure von 1,14 specif. Gew. und 800 C.C. Wasser etwa 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; anfangs muss die eintretende Erwärmung gemässigt werden durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser, welches man später entfernt. Man vereinigt den vom ungelösten Zinn abgegossenen Inhalt mehrerer Kolben, übersättigt mit gepulverter calcinirter Soda, filtrirt ab und setzt Chlorbenzoyl unter Umschütteln portionenweise zu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit keine Hydroxylaminsäurereaktion mehr mit Kupferlösung und Kalilauge giebt. So lange man Chlorbenzoyl zusetzt, muss die Flüssigkeit alkalisch erhalten werden, nöthigenfalls durch erneuerten Sodazusatz; nach Beendigung der Reaktion säuert man mit Salzsäure an, filtrirt und reinigt die Dibenzhydroxamsäure, nachdem die freie Salzsäure weggewaschen ist, durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Stark ver-

unreinigte Reste löst man vor dem Umkrystallisiren in verdünnter Sodalösung und schlägt sie aus der filtrirten Lösung durch Säurezusatz wieder nieder. — Bei einem Versuch wurden aus 400 Grm. Chlorbenzoyl 180 Grm. Dibenzhydroxamsäure gewonnen. — Benzhydroxamsäure bildet sich bei diesem Verfahren zwar in qualitativ nachweisbaren, jedoch nicht in solchen Mengen, dass deren Gewinnung lohnte. Sie kann aber leicht durch Zerlegung der Dibenzhydroxamsäure erhalten werden.

Benzhydroxamsäure, $NH_2(C_7H_5O)O$.

Unreine Benzhydroxamsäure scheidet sich oft in warzigen oder blumenkohlartigen Krystallaggregaten aus. Die reine Säure krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter wässeriger oder beim Verdunsten alkoholisch-ätherischer Lösungen in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln. Gut ausgebildete Krystalle werden beim freiwilligen Verdunsten wässeriger Lösungen erhalten. Mein College, Herr Dr. C. Klein hat mich durch die krystallographische Untersuchung der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure zu herzlichstem Dank verpflichtet. Die Benzhydroxamsäure krystallisirt im rhombischen System:

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}325563 : 1 : 0{,}321707.$$

Beobachtete Formen: ∞P, $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$. Spaltung ausgezeichnet nach $\infty\breve{P}\infty$. Optische Verhältnisse: Die optischen Axen liegen in der Axenebene bc. Die spitze Mittellinie fällt mit b zusammen und ist positiv. Dispersion = 0. Starke Doppelbrechung. Scheinbarer Axenwinkel in Luft $50^0{,}5$. — Die Benzhydroxamsäure löst sich in $44\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 6^0, weit leichter in mässig warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei $124-125^0$ und zersetzt sich in höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure spaltet sie sich leicht in Benzoesäure und Hydroxylaminsalz.

Die Benzhydroxamsäure ist einbasisch, jedoch bildet sie mit manchen Basen, namentlich den Alkalien, vorzugsweise saure Salze. — *Saures benzhydroxamsaures Kalium,* $NH(C_7H_5O)OK + NH_2(C_7H_5O)O$, wird erhalten aus Benzhydroxamsäure und Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat; krystallisirt aus Wasser in flachen Prismen oder rhombischen Blättchen, löst sich nicht sehr leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol; zersetzt sich beim Erhitzen, indem es verpufft, manchmal unter Feuererscheinung, aber ohne Knall. Setzt man zu einer alkoholischen Benzhydroxamsäurelösung alkoholische Kalilauge, so scheidet sich zuerst das saure Kaliumsalz aus, die Lösung klärt sich aber wieder, sobald man auf 1 Mol. Benzhydroxamsäure 1 oder wenig mehr als 1 Mol. Kaliumhydrat zugesetzt hat; beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft geht die Hälfte des Kaliumhydrates in Carbonat

über und es krystallisirt wieder saures benzhydroxamsaures Kalium aus. — *Saures benzhydroxamsaures Natrium*, $NH(C_7H_5O)ONa + NH_2(C_7H_5O)O + 3H_2O$, löst sich etwas leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser, wenig in Alkohol; krystallisirt beim Erkalten warmer Lösungen in linealförmigen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen in grossen langgestreckten Tafeln, die an trockener Luft sehr leicht verwittern und über Schwefelsäure schnell alles Krystallwasser verlieren. — *Saures benzhydroxamsaures Baryum*, $(NH(C_7H_5O)O)_2Ba + 2NH_2(C_7H_5O)O$, wurde zufällig erhalten beim Verdunsten einer Benzhydroxamsäurelösung, welche noch geringe Mengen Barymsalz enthielt; bildet kleine, in Wasser kaum lösliche Prismen. — *Neutrales benzhydroxamsaures Baryum*, $(NH(C_7H_5O)O)_2Ba$, fällt in mikroskopischen Nadeln durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kalium- oder Natriumsalzes. — Versetzt man eine nicht mit Ammoniak neutralisirte Lösung des sauren Alkalisalzes mit Chlorbaryum, so entstehen Niederschläge, deren Baryumgehalt sehr wechselt, aber stets zwischen dem Baryumgehalt des sauren und des neutralen Baryumsalzes liegt. Ist das Alkalisalz gegenüber dem Chlorbaryum in sehr grossem Ueberschuss, so fällt nahezu reines saures Baryumsalz. Der erste Tropfen einer Chlorbaryumlösung, der in eine Lösung der sauren Alkalisalze gebracht wird, bringt eine Trübung hervor, die beim Umrühren grösstentheils oder ganz wieder verschwindet; aus der klaren Flüssigkeit setzen sich dann nach einiger Zeit mikroskopische Nadeln des Baryumsalzes ab. Bei fortgesetztem Zusatz von Chlorbaryum tritt immer ein Punkt ein, wo die Chlorbaryumslösung allein keine Fällung mehr bewirkt; letztere tritt aber ein, sobald Ammoniak zugesetzt wird. — Aehnlich verhielten sich die Lösungen der sauren Alkalisalze gegen Calcium- und Zinksalze; doch haben diese Basen offenbar weit weniger Neigung, saure Salze zu bilden, denn auch ohne Ammonakzusatz zu den sauren Alkalisalzen fallen Niederschläge, die den Metallgehalt beinah reiner neutraler Salze haben. — Das *Calciumsalz*, $(NH(C_7H_5O)O)_2Ca$, ist ein amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher Niederschlag. Das *Zinksalz*, $(NH(C_7H_5O)O)_2Zn$, bildet mikroskopische Prismen. — Lösungen des sauren Natriumsalzes geben mit Chromalaun einen grünen, mit Nickelsulfat einen weisslichgrünen, mit Cobaltnitrat einen pfisichblüthfarbenen, mit Alaun, Manganchlorür, Cadmiumsulfat und Bleinitrat weisse Niederschläge; diese theils amorphen, theils wenigstens nach einiger Zeit feinkrystallinischen Niederschläge lösen sich alle in Ueberschuss der Fällungsmittel wieder auf. Magnesiumsulfat giebt keinen Niederschlag, Kupfersulfat einen beinah weissen, Quecksilberchlorid einen gelblichen, Silbernitrat einen weissen Niederschlag; letztere lösen sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, der Silberniederschlag schwärzt sich sehr schnell. — Charakteristisch ist das Verhalten der Benzhydroxamsäure zu Eisenchlorid; sowohl die freie Säure als die sauren Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag,

der sich im Ueberschuss des Eisenchlorids mit intensiv dunkel kirschrother Earbe löst. Die Färbung verschwindet nicht durch Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; concentrirte Salzsäure macht sie zwar verschwinden, beim Verdünnen mit Wasser tritt sie aber wieder auf. Angesäuerte Lösungen der Benzhydroxamsäure geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, sondern nur kirschrothe Färbung. — Vergleicht man die benzhydroxamsauren Salze mit den oxalhydroxamsauren (l. c.), so zeigt sich eine grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung derselben. Diese Aehnlichkeit ist um so auffallender, als die Benzhydroxamsäure als einbasische, die Oxalohydroxamsäure dagegen als zweibasische Säure erscheint.[1]) Bei der anscheinend allgemeineren Neigung der Hydroxamsäuren, saure Alkalisalze zu bilden, erscheint auch die Zusammensetzung des von Dresler und Stein (diese Zeitschr. N. F. 5, 206.) beschriebenen Kaliumsalzes des Hydroxylbiurets nicht mehr auffällig.

Dibenzhydroxamsäure, $NH(C_7H_5O)_2O$.

Die Säure krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden Prismen. Krystallsystem: Rhombisch:

$$\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}671972 : 1 : 0{,}319461.$$

Beobachtete Formen: oP, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, ∞P, $\breve{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $2\bar{P}\infty$. — Spaltung: Sehr gut nach ∞P. — Optische Verhältnisse: Orientirung wie bei der Benzhydroxamsäure, Dispersion wahrnehmbar, die rothen Axen sind kleiner als die blauen. Energische Doppelbrechung. Höchst schwierig zu schleifen. Scheinbarer Axenwinkel in Luft für weisses Licht ca. 55°.[2]) — Die Dibenzhydroxamsäure löst sich kaum in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 145—146° und zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch unter Entwicklung eines stark zu Thränen reizenden Körpers; die mannigfaltigen Destillationsprodukte enthalten eine ziemlich reichliche Quantität von Benzanilid. Alkoholische Lösungen der Säure spalten sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Benzoesäure und Hydroxylaminsalz. Löst man die Säure in Barytwasser auf, so erhält man — wenigstens bei kleinen Mengen —

1) Auch die Oxalohydroxamsäure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; dieselbe ist mehr blutroth als kirschroth, wird durch wenig freie Salzsäure nicht, durch mehr Salzsäure aber weit leichter zerstört, als die Färbung der Benzhydroxamsäure. —

2) Die Axen $\bar{b}$ und $\acute{c}$ sind bei der Dibenzhydroxamsäure eben so gross, als bei der Benzhydroxamsäure, die Axen $\breve{a}$ der beiden Verbindungen verschieden von einander. Es mag einstweilen dahingestellt bleiben, ob bei diesen Hydroxylaminderivaten ein ähnliches Verhältniss statthat, wie das von P. Groth (Deut. chem. Ges. Berlin, 1870, 449.) bei vielen Benzolderivaten nachgewiesen.

zunächst eine klare Lösung; diese trübt sich jedoch sehr rasch unter Abscheidung von benzhydroxamsaurem Baryum, während benzoesaures Baryum in Lösung bleibt. Ebenso leicht, als man auf diesem Wege Benzhydroxamsäure aus Dibenzhydroxamsäure gewinnen kann, wird umgekehrt Dibenzhydroxamsäure aus Benzhydroxamsäure erhalten. Schon beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Chlorbenzoyl entsteht Dibenzhydroxamsäure. —

Die Dibenzhydroxamsäure ist einbasisch. Das *Kaliumsalz*, $N(C_7H_5O)_2OK$, wird erhalten durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer alkoholischen Lösung der Säure. Das Salz scheidet sich sofort in oft ziemlich grossen, aber äusserst dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die sich in trockenem Zustand schon bei der Temperatur des kochenden Wassers plötzlich und stürmisch zersetzen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung trübt sich aber schnell unter Abscheidung eines noch nicht näher untersuchten Körpers, während benzoesaures Kalium in Lösung bleibt. Benzhydroxamsäure entsteht bei dieser Zersetzung nicht, der ausgeschiedene Körper ist nicht Dibenzhydroxamsäure. Das *Natriumsalz*, $N(C_7H_5O)_2ONa$, ist in Alkohol etwas löslicher als das Kaliumsalz, weshalb man bei seiner Bereitung alkoholische Natronlauge zu einer warm gesättigten Lösung der freien Säure setzen muss. Das Salz bildet derbere, kleine zugespitzte Prismen und verhält sich im übrigen wie das Kaliumsalz. — Das *Bleisalz*, $(N(C_7H_5O)_2O)_2Pb$, und das *Silbersalz*, $N(C_7H_5O)_2OAg$, fallen als weisse Niederschläge, wenn man die frisch bereitete Lösung des Kaliumsalzes mit Blei- oder Silberlösungen versetzt; das Silbersalz schwärzt sich nicht leicht. — Frisch bereitete Lösungen des Kaliumsalzes geben mit Manganchlorür, Cobaltbleinitrat, Alaun, Cadmiumsulfat und Zinksulfat weisse Niederschläge; mit Chromalaun einen blaugrünen, mit Nickelsulfat einen apfelgrünen, mit Kupfersulfat einen weisslichgrünen, mit Eisenchlorid einen röthlichgelben Niederschlag; sie werden dagegen nicht gefällt durch lösliche Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze. Eisenchlorid färbt die Dibenzhydroxamsäure nicht. In verdünnter Sodalösung kann die Dibenzhydroxamsäure ohne Zersetzung gelöst werden, Säuren schlagen sie daraus in weissen, nach einiger Zeit krystallinischen Niederschlag nieder. — Nach dem mitgetheilten sind einige der vorläufigen Angaben, die K. A. Heintz (l. c.) über die Dibenzhydroxamsäure gemacht hat, zu berichtigen. —

Tribenzhydroxylamin, $N(C_7H_5O)_3O$.

Diese Verbindung wurde in verhältnissmässig geringen Mengen erhalten bei der Einwirkung einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei ca. 115° siedenden Kohlenwasserstoff auf trockenes salzsaures Hydroxylamin, und konnte von den zahlreichen, gleichzeitig gebildeten Produkten wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht getrennt werden. Sie bildet sich ferner beim Erwärmen von dibenzhydroxamsaurem Kalium

mit Chlorbenzoyl; man zieht das Produkt der Reaktion zuerst mit Aether, dann mit Wasser aus, und krystallisirt das ungelöst bleibende Tribenzhydroxylamin mehrmals aus kochendem Alkohol um. Glatt ist diese Umsetzung nicht, denn die Ausbeute entspricht nicht der berechneten Menge. — *Tribenzhydroxylamin* löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Alkohol. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in glänzenden Prismen, die starke Längsstreifung zeigen, weil sie sich aus einer Menge von Nadeln zusammensetzen. Glattflächige Krystalle sind durch sehr langsames Verdunsten der kalt gesättigten alkoholischen Lösung zu erhalten, jedoch nur schwierig von einiger Grösse, weil 1 Pfd. Alkohol in der Kälte nur etwa 1 Grm. Tribenzhydroxylamin auflöst. — Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 141—142° und zersetzt sich bei ca. 190°. Alkoholische Kalilauge zerlegt es leicht in benzoesaures und dibenzoesaures Kalium. — Ob das, was K. A. Heintz (l. c.) für nicht völlig reines Tribenzhydroxylamin ansah, wirklich dieser Körper war, lässt sich nicht wohl entscheiden.

Einstweilen offen bleibt die Frage, ob die Benzhydroxamsäure *Hydroxylbenzamid*, $N\begin{matrix}OH\\C_7H_5O\\H\end{matrix}$, oder *Benzoxylamid*, $N\begin{matrix}OC_7H_5O\\H_2\end{matrix}$ und ebenso ob die Dibenzhydroxamsäure *Hydroxyldibenzamid*, $N\begin{matrix}OH\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}$, oder *Benzoylbenzamid*, $N\begin{matrix}OC_7H_6O\\C_7H_5O\\H\end{matrix}$, ist. —

Wie entsteht die Salicylsäure aus der Brombenzoesäure vom Schmelzpunkt 155°?

Von H. Hübner.

Zu verschiedenen Zeiten und von den verschiedensten Forschern ist beobachtet worden, dass die bei 155° schmelzende Brombenzoesäure mit Kalihydrat geschmolzen, neben Oxybenzoesäure *Salicylsäure* liefert, also in eine Oxysäure übergeht, welche nicht durch einfache Vertretung des Broms dieser Brombenzoesäure durch die Hydroxylgruppe entstehen kann. Bei der Wichtigkeit dieser Wandlungen, auf die neulich wieder Remsen (diese Zeitschr. 1871, 296.) hingewiesen hat, haben Friedburg und ich die Umwandlung noch einmal mit ganz reiner Brombenzoesäure ausgeführt und die Entstehung der Salicylsäure aus dem Zusammentreffen von Phenol und kohlensaurem Kali erklärt. Nebenbei beobachteten wir „eine klein krystallisirende Säure,

welche bei + 250° C. zu schmelzen schien, demnach Paraoxybenzoesäure sein könnte.“ Wir haben diese letztere Beobachtung nicht weiter verfolgt und legen daher keinen grossen Werth auf dieselbe. Die meisten Chemiker schreiben dagegen die angeführte Bildung der Salicylsäure einer der bei 155° schmelzenden Brombenzoesäure beigemengten isomeren Säure zu. Viele Chemiker schliessen sogar ganz allgemein von der Entstehung isomerer Verbindungen aus einem Ausgangspunkt auf ein dadurch erwiesenes, unbeabsichtigtes Vorhandensein von mehreren Ausgangspunkten, ohne an die vielen Fälle zu denken, in denen aus einem, allgemein als einheitlich anerkannten Ausgangspunkte mehrere isomere Abkömmlinge entstehen. (Bildung der Nitrophenole, Bromnitrobenzole, Bromnitrobenzoesäuren u. s. w.)

Zuletzt hat Barth (Ann. Ch. Pharm. 159, 230, diese Zeitschr. N. F. 7, 451.) diesen Fall der Salicylsäurebildung ausführlich besprochen. Barth scheint beweisen zu wollen, dass die Salicylsäurebildung doch nur einer geringen Verunreinigung der Brombenzoesäure zuzuschreiben ist, obgleich er sich nicht bestimmt und entschieden ausdrückt. Er sagt in Beziehung auf die angeführte Beobachtung von Friedburg und mir: „Leider ist die Angabe [1]) von Friedburg *nicht richtig.*“ Wir fragen erstaunt, welche Angabe ist nicht richtig? denn dass Salicylsäure aus Brombenzoesäure entsteht, giebt Barth sogleich auf Seite 237 zu. Ferner ob eine höher schmelzende Säure entsteht, hat Barth nicht untersucht, es ist dies auch für diese Frage, wie aus dem früher angeführten Satz hervorgeht, unerheblich. Barth scheint also an der Reinheit unserer Brombenzoesäure zu zweifeln, sonst wüsste ich nicht, was an der Bemerkung von Friedburg falsch sein sollte. Dafür spricht auch die Aeusserung Barth's Seite 237, dass ich an der Reinheit meiner Säure gezweifelt hätte, aber gerade darum lies ich aus fast überflüssiger Vorsicht Friedburg seine Versuche ausführen. Die von ihm verwendete Säure zeigte einen durch wiederholte Umkrystallisation unveränderlichen Schmelzpunkt und überhaupt alle Eigenschaften einer reinen Verbindung. Da ferner die isomeren Brombenzoesäuren sehr verschieden sind von dieser bei 155° schmelzenden Säure, so ist nicht mehr Grund vorhanden um ihre Reinheit anzuzweifeln, als bei jeder bisher für rein gehaltenen Verbindung, wenn man nicht, wie gesagt, die Bildung der Salicylsäure aus einer Verunreinigung erklärt.

Auf meine Veranlassung hat daher Herr Retschy mit grösster Sorgfalt die Versuche von Friedburg wiederholt. Ehe ich zur Beschreibung dieser Versuche übergehe, muss ich aber noch eine Bemerkung hier einschalten.

Barth scheint zu glauben, ich bezweifelte die Bildung von

---

1) Die oben angeführte Angabe, dass aus reiner Brombenzoesäure Salicylsäure und eine sehr hoch schmelzende Säure entsteht.

Oxybenzoesäure bei Vertretung des Broms durch OH in der Brombenzoesäure (Schmelzp. 155°.). Ich hielt aber diese Bildung für so selbstverständlich und für eine so wesentliche Grundlage für meine Versuche über die Ableitung isomerer Verbindungen aus einer Grundverbindung, dass ich darüber kein Wort verlor. Ich habe nur behauptet und behaupte noch, dass aus der Bildung von mehreren Oxysäuren beim Schmelzen von Brombenzoesäure mit Kali (bei über 200—280° Erhitzung) kein Schluss auf die Reinheit der Brombenzoesäure gemacht werden darf.

Herr G. Retschy hat nun folgenden Versuch ausgeführt: Brombenzoesäure aus Benzoesäure und Brom wurde wohl 12mal umkrystallisirt. Sie bildete dann lange farblose Nadeln von unveränderlichem Schmelzpunkt (155—156°) während der letzten 4 Krystallisationen. 3 Grm. der Säure wurden mit einem grossen Ueberschuss von Stangenkali und etwas Wasser in einer Platinschale eine Viertelstunde lang über einem einfachen Brenner eben geschmolzen erhalten. Die erkaltete Schmelze wurde dann mit Wasser in einen Kolben gebracht und mit Schwefelsäure angesäuert. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren der Schmelze wurden darauf durch einen Kühler abdestillirt. Mit den Dämpfen ging nur *Salicylsäure* und vielleicht etwas Phenol über (allein durch den Geruch, besonders im Rückstande bemerkbar). Das vorzüglich aus der sehr eingeengten Lösung der Schmelze übergehende Wasser färbte Eisenchlorid rothblau. Die mit kohlensaurem Natron eingedampften Destillate schieden mit starker Salzsäure zersetzt, nach 24 Stunden schwach gelbliche Nadeln ab, die auf einem gewogenen Filter gesammelt, etwas gewaschen und bei 100° getrocknet, gewogen wurden. Ihr Gewicht betrug 0,0855 Grm., ihr Schmelzpunkt lag bei 153—154°. Durch Papier verflüchtigt, bildeten die Krystalle der Säure lange, farblose Nadeln, die genau bei 155—156° schmolzen und deren wässerige Lösung Eisenchlorid prachtvoll rothblau färbte.

Diesen Versuch hat Dr. Kiesow 2mal wiederholt, um den Wärmgrad zu bestimmen, bei dem diese Umsetzung vor sich geht.

Versuch I. Es wurde 6 Stunden lang von 230—273° erhitzt, 2,1 Grm. der von Retschy benutzten Brombenzoesäure gaben dann 0,035 Grm. Salicylsäure. Versuch II. Es wurde 8 Stunden von 193—280° erhitzt, 2,004 Grm. Brombenzoesäure gaben 0,05 Grm. Salicylsäure. Natürlich konnte nach diesem Verfahren nur ein Theil der Salicylsäure gewonnen werden, im Rückstand von der Destillation liess sie sich stets noch nachweisen.

Es wurde nicht für nöthig erachtet, die leicht kenntliche Salicylsäure zu analysiren, sondern man begnügte sich mit sehr genauen Schmelzpunktsbestimmungen und der Eisenchloridfärbung.

Aus dem Rückstand, von welchem die Salicylsäure abgetrieben worden war, schieden sich verhältnissmässig bedeutende Mengen von Säuren ab, von denen die schwerlöslichsten Antheile weit über 200° schmolzen. Die Säuren wurden nicht weiter untersucht.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass **die *ganz reine* Brombenzoesäure beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure lifert** und zwar nicht nur, wie Barth angiebt, „einige Milligramme" auf 10 Grm. Brombenzoesäure.

Wir kommen nun zur Frage, wie die Bildung von Salicylsäure zu erklären ist? Da erstens alle Thatsachen darauf hinweisen, dass aus Brombenzoesäure (Schmelzp. 155°) bei unmittelbarer Vertretung des Broms durch OH mittelst Kali nur die **Oxybenzoesäure** entstehen kann und da ich zweitens bei meinem Untersuchungen durch die Wärme niemals Umlagerungen der isomeren Brom-, Chlor- oder Nitrobenzoesäuren beobachtet hatte, so glaubte ich diese Bildung auf einen Aufbau aus beim Schmelzen mit Kali gebildetem Phenol und CO_3K_2 erklären zu müssen. $C_6H_4Br.COOKa + 2KaOH = C_6H_4BrH + CO_3K_2 + KaOH = C_6H_4H.OH + CO_3K_2 + KBr = C_6H_4OKaCOOKa + H_2O + KBr$. In ähnlicher Art bildet sich aus Phenol, Na und CO_2 Salicylsäure, da in beiden Fällen H neben der OH-Gruppe im Phenol vertreten wird. Durch die schönen Untersuchungen von Barth hielt ich diese Anschauung für bewiesen. Barth selbst aber erklärt diese Auffassung für falsch, einfach auf die Bemerkung hin: „Phenol zersezt sich erst bei viel höheren Temperaturen, als sie im vorliegenden Falle gegeben wurden, in die beiden Oxybenzoesäuren u. s. w." Es ist schwer einzusehen, was mit diesem Satze widerlegt werden soll, da Friedburg und ich keine Temperaturangaben gemacht haben. Aus diesem Grunde hat Dr. **Kiesow** folgenden Versuch ausgeführt, welcher beweist, dass ungefähr bei derselben Temperatur, bei der wir stets die Salicylsäure aus Brombenzoesäure bildeten, diese Säure auch aus Phenol und kohlensaurem Natron und Kali entsteht.

10 Grm. reines käufliches Phenol, genau vom Siedepunkte 183—184°,5, welches farblose, ganz feste Säulen bildete, wurde mit einem grossen Ueberschuss an Kali (4 Stangen der gewöhnlichen Art) und 2,1 Grm. CO_3Na_2 8 Stunden lang zwischen 193—280° erhitzt. Die Schmelze wurde dann ebenso wie die der Brombenzoesäure behandelt. Das erste abdestillirte Wasser enthielt sehr viel Phenol, erst die Mengen Wasser, die kein Phenol mehr enthielten, wurden auf Salicylsäure verarbeitet. Bei diesem Versuche wurden 0,047 Grm. Salicylsäure in schönen langen Nadeln vom Schmelzpunkte 155—156° erhalten. Ein Theil der Säure hatte sich beim Trocknen auf dem Filter verflüchtigt, sodass auch aus diesem Grunde längst nicht die grösstmögliche Menge Salicylsäure erhalten wurde. Da man sich auf die Untersuchung von Barth stützen konnte, so wurde auch hier die Salicylsäure nicht analysirt. Es wurde aber festgestellt, dass 60 Grm. des benutzten Phenols für sich mit Wasser destillirt in dem zurückbleibenden phenolfreien Wasser keine Salicylsäure hinterliessen. Ich glaube, dieser Versuch beweist deutlich, dass der Hergang von Friedburg und mir richtig erkannt worden ist, jedenfalls kann unsere Erklärung nicht durch eine unbewiesene Behauptung widerlegt werden.

Es geht aus diesen Versuchen ferner hervor, dass die Kali-

schmelze, wie wir nie bezweifelt haben, zur Bestimmung der Reihe, zu welcher eine Verbindung gehört, benutzt werden kann, aber nur dann, wenn man die Mengenverhältnisse der entstandenen Verbindungen berücksichtigt und hauptsächlich wenn man die nebenher laufenden Zersetzungen beachtet, da durch die Schmelze leicht wie man hier sieht, eine zur ursprünglich entstandenen, isomere Verbindung entstehen kann. Die zum Ausgangspunkt nicht gehörige Säure tritt unter Umständen in nicht unbedeutender Menge auf, es ist sogar nicht vorher zu sagen, ob sich nicht durch die Dauer der Schmelzung oder die Temperatur u. s. w. die Mengenverhältnisse der isomeren Säuren willkürlich werden verändern lassen. Man hat hier einen wohl zu beachtenden Einblick in einen Uebergang einer Verbindung in eine isomere, ein Uebergang, der leicht für eine Umlagerung im Molecül gehalten werden könnte.

Göttingen, im Januar 1872.

Verbindungen des Wismuthoxyds mit der Schwefelsäure. Von A. Leist, stud. pharm. (Ann. Ch. Ph. 160, 29.) Heintz hat (Pogg. Ann. 63,77) drei Wismuthsulfate beschrieben: $Bi_2O_3 . SO_3$, $Bi_2O_3 . SO_3 + 2H_2O$ und $Bi_2O_3 . 2SO_3 + 3H_2O$, aber vergeblich die Darstellung eines neutralen Wismuthsulfats auf nassem Weg versucht. Dagegen will Schulz-Sellack (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 13.) ein neutrales Wismuthsulfat $Bi_2O_3, 3SO_3$ erhalten haben. Dieses Salz konnte Verf. nicht erhalten, ist jedoch bei Versuchen zu dessen Darstellung zu zwei neuen Wismuthsulfaten gelangt. — Bringt man Wismuthoxyd in mässig verdünnte Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure auf 2 bis 3 Th. Wasser), so scheint sich Anfangs ein grosser Theil zu lösen, aber bald fällt fast alles gelöste Wismuth als basisches Wismuthsulfat aus. Das ausgeschiedene schwere weisse Pulver löst sich erst wieder in sehr vieler heisser Schwefelsäure von der angegebenen Verdünnung; auf 15 Grm. Oxyd wurde ungefähr 1 Pfd. concentrirte Säure verbraucht. Wird die filtrirte Lösung bis zum deutlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten lange seidenlängende Nadeln, die nach Abtropfen der Mutterlauge auf Ziegelsteinen ausgebreitet und dann zwischen Fliesspapier gepresst wurden. Dieses Salz entspricht der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 4SO_3 + 7H_2O$, ist also ein saures Sulfat. Es giebt bei etwa 110° 2,7 bis 2,8 pCt. Wasser ab, löst sich in Salz- und Salpetersäure, wird aber durch Wasser zersetzt. Bei einer zweiten Bereitung wurde dasselbe Salz, jedoch mit anderem Wassergehalt erhalten; es entsprach der Formel $Bi_2O_3, 4SO_3 + 9H_2O$ und verlor bei 110° 12,4 pCt. Wasser. — Der Rückstand, welcher nach mehrtägigem Auswaschen des Salzes mit heissem Wasser blieb, zeigte nach 8 tägigem Trocknen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $4 Bi_2O_3, 3SO_3 + 15H_2O$; dieses Salz verliert bei 110° 3,5 pCt. Wasser. — Löst man Wismuthoxyd in mässig verdünnter Schwefelsäure und dampft die Lösung so weit ein, bis schon ein grosser Theil der Schwefelsäure verdampft ist, so scheiden sich schon in der Hitze nadelförmige Krystalle aus, welche der Formel $Bi_2O_3, 2SO_3 + 2H_2O$ entprechen und bei 110° 4,3 pCt. Wasser verlieren. Dieses basische Salz stimmt, abgesehen vom Wassergehalt mit einem der früher bereits von Heintz erhaltenen Salze überein.

Ueber die Umwandlung der Eiweissstoffe in Harnstoff durch übermangansaures Kalium. Von E. Ritter. Die Einwürfe, welche von verschiedenen Seiten und neuerdings von Loew gegen die von Béchamp beobachtete Ueberführung der Eiweissstoff in Harnstoff gemacht sind, erklärt der Verf. für unbegründet, denn es sei ihm gelungen nach den Angaben von Béchamp das Albumin, Fibrin und Glutin in Harnstoff zu verwandeln. 30 Grm. Albumin lieferten 0,09 Grm. Harnstoff, das Fibrin nur 0,07 Grm., das Glutin dagegen ungefähr dreimal so viel: 0,29 Grm., 0,31 Grm. und 0,21 Grm. Bei der Operation kommt ein Moment, wo man sehr Acht geben muss; die Reaction, welche anfänglich sehr langsam ist, wird stärker und die Masse erhitzt sich; wenn man die Masse in diesem Momente nicht von dem Wasserbade fortnimmt und sie bisweilen nicht noch abkühlt, wird die Gasentwicklung stürmisch und der Versuch missglückt. Bei Anwendung von Glutin erhielt der Verf. neben Harnstoff noch ein anderes krystallisirtes Product mit dessen Studium er beschäftigt ist.

(Compt. rend. 73, 1219).

Beiträge zur Geschichte der Phenole. Von Dusart und Ch. Bardy. Wenn man ein Gemenge von Phenol mit Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol mit Salzsäuregas sättigt und dann in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, erhält man Aether, welche mit denen von Cahours identisch zu sein scheinen. Durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Phenol bei 200° erhält man Monochlorbenzol C^6H^5Cl.

Ein inniges Gemenge von phenolsulfosaurem und essigsaurem Blei giebt bei der trocknen Destillation Essigsäure-Phenoläther. Derselbe Aether entsteht durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemenge von Eisessig und Phenol bei 180°.

Phenolsulfosaures Natrium und Blei oder Cyankalium liefern Benzonitril.

Erhitzt man bei 150° getrocknetes phenolsulfosaures Natrium mit Anilin auf 225°, so entsteht Diphenylamin. Die isomeren sulfonaphtolsauren Salze geben mit Anilin isomere Basen, die Naphtyl enthalten.

Ein Gemenge von 1 Th. salzsaurem Anilin, 2 Th. Phenol und 1 Th. rauchender Salzsäure giebt bei 250° ebenfalls Diphenylamin.

Phenylchlorür (Monochlorbenzol) und Anilin liefern ebenfalls Diphenylamin, wenn sie zusammen durch eine Röhre geleitet werden, die in einem Metallbade auf beginnende Rothgluth erhitzt ist. Dieselben Körper wirken bei Gegenwart von Natrium schon in der Kälte auf einander ein und liefern dieselbe Base. Phenyljodür und Anilin bilden bei 280° gleichfalls Diphenylamin. [1])

Ueber die Einwirkung von Natrium auf die beiden isomeren Monobromtaluole. Von W. Louguinine. Verf. bestätigt die Beobachtungen von Zincke (diese Zeitschrift 7, 509.). Verf. stellte sich dann das flüssige Monobromloluol aus dem rohen, zwischen 182° bis 183° siedenden Gemisch dar, in dem er mehrmals (7 bis 8 Mal) die festen Isomeren mittelst einer Kältemischung von Eis und Salz ausfrieren liess. Der nach achtmaligem Ausfrieren flüssig gebliebene Theil (diese Ztschr. 1871, 232.) siedete constant zwischen 180,5° bis 181°, folglich etwas niedriger als der feste isomere.

---

1) Wir bemerken, dass diese Angaben im Original mit derselben Kürze, wie in diesem Auszuge gemacht sind und dass sich nirgends weder ein Beleg für die Richtigkeit der Behauptungen noch eine Angabe über den Verlauf der Reactionen, die Ausbeute bei denselben und die Nebenproducte findet. F.



Dieses flüssige Monobromtoluol wird in der dreifachen Menge leichten Steinöls gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium in Berührung gebracht. Unter diesen Bedingungen war auch nach 48 Stunden kein Anfang der Reaction zu beobachten; die Natriumstückchen blieben dabei blank und die Flüssigkeit wasserhell. Um die Reaction einzuleiten, gebrauchte man bei einer andern Portion dieses Monobromtoluols nur eine ihm gleiche Menge des Lösungsmittels, aber auch dabei waren nach mehrtägigem Stehen nur Spuren von einer Reaction zu merken, d. h. die Ecken und Kanten der Natriumstückchen schwärzten sich, und die Flüssigkeit färbte sich etwas geblich. Die Umsetzung geht nur beim Erwärmen im Wasserbade auf 50° vor sich, wobei das Bromür in seinem Volumen Lösungsmittel gelöst sein soll. Dabei entwickeln sich aber immer Gasblasen, die bei der Reaction mit dem festen Monobromtoluol nicht beobachtet wurden. Die Menge dieser Gasblasen stieg mit der Temperatur des Wasserbades. Am zweckmässigsten fand man das Erwärmen auf 50°, wobei die Reaction in ungefähr 6 Tagen vollendet wird. Als Producte derselben fand Verf.: rückgebildetes Toluol, ein über 200° siedendes Oel und feste Rückstände, aber in geringerer Menge als bei dem festen Monobromtoluol. Dies Oel setzte ebenfalls Krystalle ab, aber in bedeutend kleinerer Menge als dieses bei den festen Isomeren stattfand. In beiden Fällen hatten die Krystalle denselben Schmelzpunkt und dasselbe Aussehen. Vielleicht stammen sie von kleinen Mengen des kystallisirten Bromürs, welches nicht aus dem flüssigen durch Ausfrieren zu entfernen war. Dies aromatisch riechende Oel, welches jetzt die Hauptmenge ausmachte, wurde vielfach fractionirt; die Hauptmenge destillirte zwischen 272° bis 277° ohne Correction, folglich etwas niedriger als das flüssige Ditolyl, welches bei der Operation mit dem festen Monobromür als Nebenproduct auftrat. (Die Destillationen wurden in beiden Fällen mit demselben Thermometer und in demselben Gefässe vorgenomnommen.) Verf. hat diesen Körper noch nicht analysirt, glaubt aber, da er als Hauptproduct der Reaction erscheint, ihn als ein flüssiges Ditolyl ansehen zu dürfen; jedenfalls beabsichtigt er noch auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Schliesslich hat Verf. versucht, auf das Verhalten der beiden Monobromtoluole gegen Natrium, ein Verfahren für die Reindarstellung des flüssigen Monobromtoluols zu gründen. Dasselbe ist von den letzten Spuren der krystallinischen Isomeren durch Ausfrieren kaum zu trennen; da es aber bei gewöhnlicher Temperatur (15°) von Natrium nicht angegriffen wird, das krystallinische Monobromtoluol hingegen unter denselben Bedingungen auf Natrium stark wirkt, so benutzte Verf. dieses Verhalten als Reinigungsmethode. Aus einem Gemisch beider Bromüre, welches bei 182° bis 183° siedete, entfernte Verf. mittelst dreimaligen Ausfrierens die Hauptmenge des krystallinischen Bromürs, wobei aber noch eine gewisse Menge desselben im flüssigen Theile blieb. Diesen letzteren mit seinem dreifachen Volumen leichten Steinöls verdünnt, behandelte er bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mit $^1/_4$ der Menge Natrium, welche zur vollständigen Zersetzung des Bromürs nothwendig war. Ueber Nacht wurde das Natrium stark angegriffen und die Flüssigkeit hellgelb gefärbt. Dieselbe wurde vom Natrium abgegossen, und darauf wiederum mit Natrium unter denselben Bedingungen wie das erste Mal behandelt; dabei wurde das Natrium schon weniger angegriffen wie das erste Mal, und nach dreifachem Wiederholen dieses Verfahrens blieben bei der vierten die Natriumstückchen selbst nach fünftägigem Stehen vollständig blank und die Flüssigkeit darüber wasserhell. Eine Destillation derselben ergab 180,5° bis 181°, als die Siedetemperatur des flüssigen, vom Natrium nicht mehr angegriffenen Monobromtoluols. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 514.)

Ueber Acetonsulfosäure. Von C. Bender. Die *Acetonsulfosäure* wurde aus dem Kalisalz durch genaue Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und alsdann mittelst Alkohol ausgezogen. Die

so dargestellte rohe Säure wurde durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, mit reinem Bleioxyd neutralisirt und durch Zersetzung des sehr löslichen Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff in reinem Zustande gewonnen. Sie bildet einen farblosen, nicht krystallisirbaren Syrup. Durch Neutralisation derselben mit verschiedenen Basen wurden folgende Salze dargestellt: *Acetonsulfosaurer Baryt* $(CH_3 . CO . CH_2SO_3)_2 Ba + H_2O$ krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen. Das lufttrockene Salz verliert einen Theil seines Wassers über Schwefelsäure und alles Wasser bei 100°. *Acetonsulfosaures Bleioxyd* $(CH_3 . CO . CH_2SO_3)_2 Pb + H_2O$ krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Blättchen. Es reagirt sauer. Bei 140° tritt Schmelzung ein, und bei weiterem Erhitzen bis zu 170° ist vollständige Zersetzung erfolgt. Gefälltes Quecksilberoxyd wird leicht von Acetonsulfosäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Bei Erwärmen erfolgt eine Abscheidung von farblosen, in Wasser ganz unlöslichen Blättchen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich keine Krystalle gewinnen. *Acetonsulfosaures Kupferoxyd* $3[(CH_3 . CO . CH_2SO_3)_2Cu] + 4H_2O$ krystallisirt in bläulich grünen, leicht löslichen Blättchen und reagirt sauer. Alle Salze sind in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar. Concentrirte Kalilauge wirkt nicht, wie Verf. früher vermuthete, (diese Zeitschr. 1870, S. 163) auf die *Acetonsulfosäure* zersetzend ein. Wird acetonsulfosaures Kali mit reinem Cyankalium in einer Retorte trocken erhitzt, so sublimirt eine leicht flüchtige Verbindung an die Wandung des Retortenhalses. Dieselbe ist schön krystallisirt, in Alkohol und Aether unlöslich, in Wasser löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17,20 Proc., welche Menge nahezu der aus der Formel $CH_3.CO.CH_2.CN$ berechneten (16,86 Proc.) entspricht. Es ist zu erwarten, dass diese Cyanverbindung eine Säure von der Zusammensetzung $CH_3.CO.CH_2.COOH$ liefert, welche der Brenztraubensäure homolog wäre.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 517).

Vorläufige Mittheilung über die Electrolyse der substituirten Abkömmlinge der Essigsäure. Von G. E. Moore. Es wurden etwas mehr als 200 Grm. reine, chlorfreie Cyanessigsäure dargestellt: eine höchst mühsame Arbeit, welche in fraktionirter Krystallisation des Bleisalzes aus dem zuerst erhaltenen Gemisch von Monochlor- und Monocyanessigsäure bestand. Mit diesem Präparat wurde im December des vorigen Jahres die Electrolyse ausgeführt. Das gewonnene Resultat war entscheidend *negativ*; die erwartete Substanz konnte unter den Zersetzungsprodukten nicht entdeckt werden, und somit war die Frage als erledigt zu betrachten. Wird reines chlorfreies cyanessigsaures Kalium in concentrirter neutraler Lösung der Einwirkung eines Stroms von 6 Bunsen'schen Elementen unterworfen, so entwickeln sich am positiven Pol Ströme von Gasen, welche bis auf einen ganz kleinen Rest von Kalilösung absorbirt werden. Was übrig bleibt, scheint ein ganz indifferentes Gas zu sein, wahrscheinlich Stickstoff. Die stark saure Flüssigkeit in der positiven Zelle wurde, nach beendigter Reaction, mit viel Aether geschüttelt und letzterer im Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein fester, sauer reagirender, zerfliesslicher Rückstand, welcher in viel Aether gelöst wurde. Die Lösung, nachdem sie mit wässeriger Kalilösung entsäuert und filtrirt worden, hinterliess bei der Destillation aus dem Wasserbade einen bräunlichen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Rückstand, welcher, sowohl in seiner äusserlichen Beschaffenheit und krystallinischen Textur wie in seinem Schmelzpunkte (37,8° C.) mit dem Aethylencyanür $C_2H_4(CN)_2$ übereinstimmte. Mit Kalilauge gekocht, entwickelte er Ammoniak und hinterliess einen Rückstand, worin sich durch den stechenden Geruch ihres Dampfes und durch die Reaction mit Eisenchloridlösung Aethylenbernsteinsäure nachweisen liess. $2CH_2CN.COOH = C_2H_4(CN)_2 + 2CO_2 + H_2$. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 519.)

Ueber Milchsäuren. Von Wislicenus. Wie früher angegeben ist, lässt sith das leicht lösliche, früher nur amorph bekannte Zinksalz der Hydracrylsäure leicht in ausgezeichnet schönen Krystallen erhalten, sobald man nur die ganz gesättigte Lösung freiwillig verdunsten lässt. Das Zinksalz der synthetischen Aethylenmilchsäure krystallisirt unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln nicht. Nach mündlicher, beim ersten Versuch bestätigter Mittheilung von Heintz bildet die Hydracrylsäure ein schwer lösliches Zink-Calcium-Doppelsalz, wenn man das reine Zinksalz und das reine Calciumsalz in nicht zu verdünnter Lösung mit einander mischt. Die Salze beider Metalle mit synthetischer Aethylenmilchsäure zeigen beim Vermischen ihrer Lösungen in verschiedener bis zu sehr starker Concentration, niemals die Bildung eines krystallinischen Absatzes, sondern trocknen zusammen zu einem Gummi ein. Endlich liefert die Hydracrylsäure oder eines ihrer Salze beim Erhitzen mit Jodwasserstoff stets wieder Glycerin-Jodpropionsäure, und es reichten zur Ausführung dieses Versuches schon 0,1—0,2 Grm. der Verbindung aus; die synthetische Aethylenmilchsäure dagegen liefert, selbst in zwanzigfach grösserer Menge genau ebenso behandelt, nie eine Spur der charakteristischen βJodpropionsäure. Die *Aethylenmilchsäure* ist also von der *Hydracrylsäure* verschieden.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 522.)

Acetyljodür und Silber und Kupfer. Von Wislicenus. Jodacetyl wirkt auf staubförmiges Silber im höchsten Grade energisch ein, so dass die dabei stattfindende Wärme-Entwickelung vollkommen genügt, um ein flüssiges Reproductionsprodukt vollkommen überzudestilliren. Dasselbe enthält noch etwas Jod, von dem es durch nochmalige Behandlung mit Silberstaub vollkommen befreit werden kann. Bei der Rectification geht die Flüssigkeit zwischen 115—140° vollständig über, hinterlässt aber jedesmal einen geringen, nicht flüchtigen Rückstand. Ihre Dämpfe reizen die Nasen-Schleimhaut in heftigster Weise. Die Vermuthung, Diacetyl erhalten zu haben, bestätigte sich insofern nicht, als die Produkte der ersten fractionirten Destillation bei der Elementaranalyse Zahlen zwischen den für Essigsäure und Diacetyloxyd berechneten ergaben, und bei erneuter Fractionirung die Antheile von 118 bis 120° Siedepunkt genau die Werthe der ersteren, die von 138—140° durchaus die des Anhydrids ergaben, allen Fractionen haftete indessen, namentlich den niedrigeren, der ganz eigenthümliche, stechende Geruch hartnäckig an, verschwand aber bei längerem Stehen in verschlossenen Gläsern unter Abscheidung einer geringen Menge einer schwarzen kohligen Masse fast vollständig. Auch Kupferstaub wirkt, nur unter wesentlich geringerer Erwärmung, auf Acetyljodür in ganz gleicher Weise ein. Es steht fest, dass reines Acetyljodür bei der Entjodung durch reines Metallpulver in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure sowohl als von gewöhnlicher Luft Destillat liefert, welches vorwiegend aus Eisessigsäure und Essigsäure - Anhydrid besteht, dem aber eine wechselnde, stets indessen geringe Menge eines heftig riechenden Körpers beigemengt ist, der sich mit der Zeit unter Abscheidung einer braunschwarzen Masse zersetzt, ohne dass alsdann etwas anderes, als Essigsäure und ihr Anhydrid sich nachweisen lässt. Ein Theil des bei der Entjodung entstehenden Acetyls zersetzt sich wahrscheinlich unter Abgabe von Wasser, welches mit dem Acetyljodür Essigsäure und deren Anhydrid liefert.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 525.)

αOxysobuttersäure. Von F. Urech. Es wurde Cyankalium mit Aceton überschichtet und allmählich ein langsamer Strom von wässeriger oder gasförmiger Säure hineingeleitet, um die Elemente des Cyanwasserstoffs im

Entstedungszustande mit Aceton zu vereinigen; es entstand ein leicht auskrystallisirender, bei 135° schmelzender und in prachtvoll glänzenden dünnen Nadeln sublimirbarer Körper, dessen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff einer Verbindung von CN.H mit 2 Aceton entspricht und demnach vielleicht $(CH_3)_2.[(C(CN))O(C(OH))](CH_3)_2$. Daher spaltet sich diese Verbindung auch bei Zusatz von Chlorwasserstoff selbst unter Anwendung höherer Temperatur unter Abscheidung von Chlorammonium, Aceton und αOxysobuttersäure. Die neue Verbindung ist daher bei obigem Darstellungsverfahren nur erhaltbar, wenn die auf Cyankalium einwirkende Salzsäure unter dem äquivalenten Betrag gehalten wird, so dass nicht Säureüberschuss von vornherein in der angegebenen Weise spaltend einwirken kann. Wie schon von anderen Cyaniden Verbindungen mit Chlormetallen bekannt sind, so wurde auch aus dem neuen, *Diacetoncyanhydrin* genannten Körper, eine solche mit Chlorcalcium erhalten, welcher die Formel $(CH_3)_2]C(CN))O(C(OH))](CH_3)_2 + CaCl_2 + 4H_2O$ zukommt, und die leicht in grossen nadelförmigen Krystallen aus ihren Lösungen anschiesst.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 526.)

Ueber Verbindungsverhältnisse der Cyanwasserstoffsäure mit organischen Basen. Von Weith. Verf. theilt mit, dass das in Lehrbüchern aufgeführte blausaure Strychnin, wie schon physiologische Versuche anzudeuten schienen, nicht besteht, die verschiedensten Methoden, die zu dessen Darstellung angewendet wurden, sind völlig fruchtlos geblieben.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 527.)

Nachweisung von Schwefel in Leuchtgas. Von Wartha. Man befestigt an einem feinem Platindraht eine Perle von Soda und streicht mit derselben die Ränder der Flamme ab. Die gebildeten schwefel- und schwefligsauren Salze werden dann in die leuchtende Flamme versenkt, wodurch sie zu Schwefelnatrium reducirt werden. Man zerdrückt nun die Perle auf dem Porzellanteller und giebt einen Tropfen Nitroprussidnatrium-Lösung darauf, wodurch sich die kleinste Spur Schwefel zu erkennen giebt: die Reaction ist 50 mal empfindlicher als die Reaction auf Silberblech. Für Leuchgas genügen 1—2 Minuten, während Vogel für seine Schwefelkupfer-Reaction 4 Stunden benöthigt. (Dt. chem. Ges. Berlin. 1871. 529.)

Ueber eine wesentliche Verbesserung in der Methode der fraktionirten Destillation. Von Eduard Linnemann. Die fraktionirte Destillation wird ausserordentlich erleichtert, wenn man in den gewöhnlich benutzten Destillationsaufsatz eine Reihe fingerhutartiger Näpfchen von Platindrahtnetz einschiebt.

Zur Verfertigung dient Platindrahtnetz aus etwa pferdehaardicken Platindraht, dessen Maschen ca. 0,75 □ Millmeter gross sind. Die Näpfchen (Fig. 1) formt man aus quadratischen Stückchen des Netzes durch Einpressen in eine Form aus Buxbaumholz mittelst Stempel; der etwas aufgebogene Rand *a* hält durch Federung das Näpfchen an seiner Stelle im Destillationsaufsatz. In letzteren schiebt man etwa 5 bis 8 solcher Näpfchen, so dass derselbe etwa Fig. 2. entspricht. Bei der Destillation verdichtet sich in jeder Masche der Näpfchen Flüssigkeit; die nachfolgenden Dämpfe kommen mit dieser in Berührung und nur die flüchtigsten Antheile passiren dieselbe; die Näpfchen wirken demnach wie die in der technischen Praxis angewandten De-



Fig. 1.

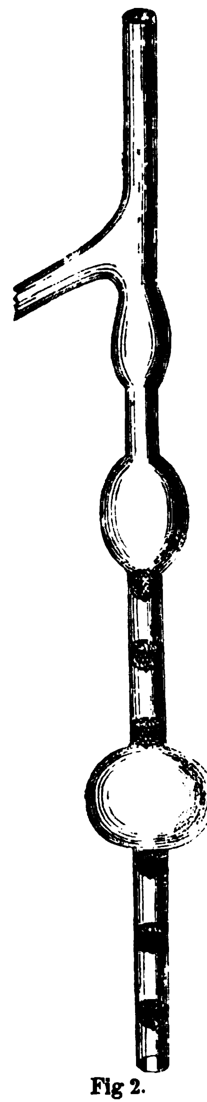


Fig 2.

phlegmatoren. Die Grössenverhältnisse der mit Näpfchen versehenen Apparate sind so zu wählen, dass sich in den Näpfchen und Kugeln des Aufsatzes während des Siedens mehr Flüssigkeit verdichtet, als durch die Maschen des Metallnetzes in das Siedegefäss zurückfliessen kann.[1] Eine periodische Unterbrechung der Destillation durch momentane Wegnahme der Flamme ist deshalb öfter erforderlich; kühlt man dabei gleichzeitig den die Dämpfe enthaltenden Theil des Siedegefässes durch Anblasen ab, so wird das Zurückfliessen der verdichteten Flüssigkeit noch mehr befördert; um letzteres noch mehr zu erleichtern, bringt man bei über 250° siedenden oder besonders dickflüssigen Substanzen an den Näpfchen bei *b* rechts und links je einen schmalen spaltförmigen Einschnitt an. Dauert die Destillation bei Anwendung des Platindrahtnetzes auch etwas länger, so wird doch die Fraktionirung ausserordentlich vervollkommnet und die Unsicherheit in der Bestimmung der Siedepunkte reducirt sich erfahrungsgemäss im Durchschnitt auf 0,09°. Eine durch Destillation gewonnene Substanz betrachtet Verf. nur dann als rein, wenn dieselbe auch nach winderholter Destillation nur so viel an Gewicht verliert, als der durchschnittliche Destillationsverlust ausmacht, also keinen Gewichtsverlust mehr durch Abfall höher oder niedriger siedender Fraktionen erleidet. Ein weiteres Merkzeichen reiner Substanzen ist, dass wenn einmal nach vollständiger Erwärmung aller Theile des Apparats und der Thermometerkugel eine Constanz im oberen Niveau des Quecksilberfadens erreicht ist, das Thermometer sich über diese Grenze auch bis zum letzten Tropfen kaum merklich mehr erhebt, sondern sofort fällt, sobald die Menge der im Destillationsgefäss vorhandenen, dort natürlich bereits überhitzten Dämpfe nicht mehr ausreicht, um Flüssigkeit überdestilliren zu lassen. Der verdichtete Rückstand für sich unter möglichst gleichen Verhältnissen in kleineren Apparaten destillirt, geht dann immer fast vollständig noch bei der gleichen Temperatur über.

In dem Nachstehenden sind die Beobachtungen des Verf.'s über mehrere nach der angegebenen Methode möglichst rein dargestellte Körper enthalten. Diese gereinigten Substanzen dienten bei den Untersuchungen des Verf.'s „über den Aufbau der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern" als Ausgangspunkt.

I. *Aethylverbindungen.* Aus 570 Grm. zwischen 70°,9 und 71°,9 siedendem *Jodäthyl* wurden nach 12 Destillationen, bei welchen 37 Grm. hauptsächlich in Folge von Verdunstung verloren gingen, 417 Grm. als zwischen 71°,9 und 72°,1 siedend erhalten. Als diese Menge nun nochmals nach dem

1) Verf. hat der Originalabhandlung die genaue Abbildung dreier, von ihm bei der Destillation verschieden hoch siedender Flüssigkeiten benutzen Apparate beigegeben. Auf die Originalabhandlung müssen wir auch verweisen bezüglich vieler detaillirter Angaben über die Fraktionirung der einzelnen, im Folgenden beschriebenen Flüssigkeiten.

Entwässern mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wurde, gingen nur 8 Grm. unter 71°,9 über, 393 Grm. aber bei 71°,9 bis 72°,1 und davon 360 Grm. innerhalb der Grenzen des Theilstrichs 72°. Der auf 760 Mm. Druck reducirte und corrigirre Siedepunkt [1]) des Jodäthyls ergab sich zu 72°,38, das spec. Gewicht dieses Präparats wurde bei 14°,5 zu 1,9444 gefunden, verglichen mit Wasser von der nämlichen Temperatur. Bei einer zweiten Bestimmung wurde der Siedepunkt des Jodäthyls zu 72°,30 gefunden. — Das beschriebene reine Jodäthyl diente zur Darstellung der vorstehend beschriebenen Aethylverbindungen.

Benzoësäure-Aethyläther: Siedep, 211°,16; spec. Gew. 1,0502 bei 16°.

Essigsäure-Aethyläther: Siedep. 77°,00; spec. Gew. 0,9068 bei 15°.

Propionsäure-Aethyläther: Siedep. 98°,80; spec. Gew. 0,8945 bei 17°.

Buttersäure-Aethyläther: Siedep. 121°,07; spec. Gew. 0,9003 bei 18°.

Aethylalkohol, dargestellt aus dem reinen Benzoësäureäthyläther, entwässert durch 12stündiges Erhitzen mit 50 Proc. feingepulvertem Atybaryt in zugeschmolzenen Röhren auf 100°: Siedep. 78°,53; spec. Gew. 0,8090 bei 17°.

Bromäthyl, dargestellt aus Alkohol und Bromwasserstoffsäure: Siedep. 38°,78; spec. Gew. 1,4685 bei 13°,5. Bromäthyl aus reinem Jodäthyl und Brom bereitet, siedete zwischen 38 und 39°.

Chloräthyl, dargestellt durch Erhitzen von Jodäthyl mit Chlorquecksilber; Siedep. 12°,18; spec. Gew. 0,9176 bei 8°.

II. *Essigsäure:* Siedep. 118°,10; Schmelzpunkt 16°,5; spec. Gew. 1,0026 bei 20°.

III. *Propionsäure*. Propionsäure des Handels, aus einer berühmten rheinischen Fabrik bezogen, erwies sich als der berüchtigte Vorlauf der Buttersäure, die sogenannte Butteressigsäure, und konnte durch wenige Destillationen mit Platindrahtnetzaufsatz bis auf einen unbedeutenden Rest in Essigsäure und Buttersäure zerlegt werden. Propionsäure, dargestellt nach dem vom Verf. früher (diese Zeitschr. 1869. 144.) beschriebenen Verfahren, hat den Siedepunkt 140°,71; spec. Gew. 0,9961 bei 19°. Eine aus Jodäthyl durch Behandlung mit weingeistigem Cyankalium u. s. w. dargestellte Propionsäure hatte den Siedepunkt 140°,67. Die vollkommen reine Propionsäure ist eine farblose, stark stechend riechende, mit Wasser nach allen Verhältnissen mischbare, optisch inactive Flüssigkeit, die bei —21° nicht fest wird. Salze und auch glasige Phosphorsäure scheiden sie nicht aus ihrer wässerigen Lösung ab, sondern nur die concentrirte Säure kann durch Chlorcalcium theilweise entwässert werden; dabei wird jedoch stets viel Salzsäure frei, indem Kalk in Lösung geht; die trockene Säure zieht leicht Wasser an.

Propionsäure-Aethyläther: Siedep. 98°,84; bei einer früheren Bestimmung fand Verf. 98°,80; spec. Gew. 0,8964 bei 16°.

Propionsaures Calcium wurde, wie die folgenden Salze, aus der reinen Propionsäure dargestellt; krystallisirt beim Stehen der concentrirten Lösung über Schwefelsäure in farblosen durchsichtigen Blättchen, die sich bei 17° in 1,87 Th. Wasser lösen; entspricht, im Wasserbad getrocknet, der Formel $(C_3H_5O_2)_2Ca + H_2O$.

Propionsaures Baryum krystallisirt über Schwefelsäure in Schuppen, löst sich bei 17° in 1,67 Th. Wasser; ist bei 100° wasserfrei.

Propionsaures Silber, bei 100° wasserfrei, krystallisirt je nach der Concentration aus kalter oder auch heisser Lösung bald in glänzenden Blättchen oder Blättern, bald, und zumal wenn es ganz rein ist, in grossen, glänzenden, breiten Nadeln, zuweilen auch in sehr kleinen, warzenartig vereinigten Nadeln; löst sich bei 18° in 119 Th. Wasser.

---

1) Alle im Folgenden mitgetheilten genauen Siedepunktsbestimmungen sind corrigirt und auf 760 Mm. Druck reducirt.

Propionsaures Blei. Das neutrale Salz bleibt beim Eintrocknen als leicht löslicher, nicht krystallisirbarer Gummi zurück. — Sehr charakteristisch für die Propionsäure ist ein basisches Bleisalz desselben, welches sich stets beim Zusammentreffen von Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser bildet; dieses Salz, welches bald in Nadeln krystallisirt, bald als Krystallpulver erhalten wird, löst sich in 8—10 Th. Wasser von 14° bei längerem Stehen völlig auf; wird aber die kalt gesättigte Lösung zum Sieden erhitzt und dabei umgerührt, so fällt, oft plötzlich, fast alles Salz aus; das in der Hitze abgeschiedene Salz hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung $3(C_3H_5O_2)_2Pb + 4PbO$; dasselbe löst sich in kaltem Wasser wieder vollständig, höchstens bleibt eine kleine Menge durch Luftzutritt gebildetes Bleicarbonat. Dieses Bleisalz eignet sich sehr gut zur Trennung selbst kleiner Mengen Propionsäure von Ameisensäure und Essigsäure, und ebenso zur Trennung der Propionsäure von der Acrylsäure, deren basisches Bleisalz in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist. Die sogenannte Butteressigsäure liefert dieses Salz nicht; man wird mit Hülfe dieses Bleisalzes finden, dass durch Gährung nur Essig- und Buttersäure, aber keine Propionsäure gebildet wird.

IV. *Normale Buttersäure.* Die nach dem Verfahren von Bensch durch Gährung von milchsaurem Kalk aus den Kalksalzen abscheidbare flüchtige Rohsäure besteht aus etwa $^2/_3$ Essigsäure und $^1/_3$ höher siedender Säuren, welche letzteren neben Buttersäure viel Capronsäure enthalten. Propionsäure und Baldriansäure konnte Verf. nicht unter den Gährungsprodukten des milchsauren Kalkes finden. Beim Ankauf von Buttersäure von verschiedenen Fabrikanten erhielt Verf. anstatt derselben bald Buttersäure, die bis zu $^3/_4$ mit Eisessig vermischt war, bald fast reine Capronsäure, ja sogar einmal — von Marquardt in Bonn — eine 33 procentige Essigsäure. Empfehlenswerth erwies sich Buttersäure aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt; dieselbe, vom Siedepunkte 150—160°, enthielt ca. $^3/_4$ reine Buttersäure, daneben etwas Wasser, Essigsäure und Capronsäure. Die Darstellung grösserer Mengen absolut reiner Buttersäure bezeichnet Verf. als eine langwierige Arbeit, die indess nur durch fraktionirte Destillation auszuführen ist. Aetherificirung der Rohsäure oder Verwandlung in die verschiedenartigsten Salze boten Verf. keinerlei Vortheil. Der Siedepunkt der Buttersäure wurde zu 162°,30, bei einem andern zu 162°,35 gefunden; spec. Gew. 0,9580 bei 14°. Die reine Säure ist eine farblose, optisch inaktive, in Wasser in jedem Verhältniss lösliche, der concentrirten Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die nur beim Verdunsten, also verdünnt, den bekannten Buttersäuregeruch, aber nur schwach besitzt. Sie erstarrte bei —19° leicht zu einer perlmutterglänzenden blättrigen Masse, die erst bei —2° zu schmelzen anfing und erst bei +2° vollständig geschmolzen war. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Buttersäure-Aethyläther: Siedep. 121°,19 und 121°,7; spec. Gew. 0,8990 bei 17°.

Buttersaures Silber krystallisirt beim Erkalten heiss gesättigter Lösungen in meist büschelförmig oder kohlartig vereinigten, kurzen, säulenartigen glänzenden Blättchen, die sich nicht leicht schwärzen; löst sich in 202 Th. Wasser von 14°, in ca. 72 Th. kochendem Wasser.

Buttersaures Calcium, im Wasserbad getrocknet: $(C_4H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$; krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in büschelförmig vereinigten breiten durchsichtigen glänzenden Nadeln, löst sich in 3,5 bis 3,6 Th. Wasser von 14°. Die kalt gesättigte Lösung erstarrt bekanntlich fast vollständig, wenn sie bis nahezu zum Sieden erhitzt wird.

Buttersaures Baryum krystallisirt wie das Calciumsalz, löst sich in 2,43 Th. Wasser von 14°, ist bei 100° wasserfrei. —

V. *Abscheidung von Propyl- und Butyl-Alkohol aus den alkoholischen Gährungsprodukten von Getreide und Melasse.* Zur Abscheidung von Propyl- und Butylalkohol muss man nicht käufliches Fuselöl benutzen, sondern

fuseligen Weingeist. Jeder Praktiker der Spiritusraffiinerie kennt den Moment, wo bei der Rectification des Weingeistes das Produkt sich bricht. Ein verändertes spec. Gewicht, ein kaum merklicher Fuselgeruch und später eine geringe milchige Trübung sind die Anzeichen. Zeigt das Produkt nach dem Brechen am Meissner'schen Apparat etwa 71 Gewichtsprocente, so ist es geeignet zur Gewinnung von Propyl- und Butylalkohol. Verf. verarbeitete Rohprodukte, die theils aus Getreide, theils aus Melasse erhalten waren und vor der Rectification vermischt wurden. Aus 8 Liter solchen gebrochenen Weingeistes wurden beispielsweise erhalten:

5 Liter Aethylalkohol, Fraktion 77 bis 85°; 450 Grm. Propyl- und Butylalkohol, Fraktion 85 bis 115°; 700 Grm. Amylalkohol, Rückstände über 115°. Durch Ueberführung in Jodüre wurde ermittelt, dass die Fraktionen 85 bis 115°, als Ganzes genommen, etwa 2 Th. Aethylalkohol, 6,2 Th. Propylalkohol, 4,5 Th. Butylalkohol und 1 Th. Amylalkohol enthielten; der fuselige Weingeist enthielt also ca. 3 Proc. Propylalkohol. Wesentlich identisch mit der Fraktion 105 bis 115° ist ein von Trommsdorff in den Handel gebrachter Butylalkohol, welcher 75 Proc. reinen Butylalkohol, daneben Amylalkohol und nicht unerhebliche Mengen von Propylalkohol enthält. — Der reine Gährungsbutylalkohol hat den Siedep. 108°,39; spec. Gew. 0,8003 bei 18°; er ist eine farblose, dickliche, optisch inaktive Flüssigkeit, welche nur hinterher einen sehr schwachen, an Fusel erinnernden Geruch hat, bei 15° 0,15 Th. Wasser auflöst, und in 10 Th. Wasser von 15° löslich ist.

VI. *Trennung von Jodäthyl, Jodpropyl und Jodbutyl.* Verf. macht darauf aufmerksam, dass beim Fraktioniren der Alkoholjodüre der Verlust durch Verdunsten sehr stark ist. Gemenge von Aethyl- Propyl- und Butylalkohol muss man daher zur Gewinnung von Jodpropyl und Jodbutyl nicht von vornherein in Jodüre verwandeln, sondern zuerst durch Destillation Alkohole von dem Siedepunkten 94 bis 100° und 105 bis 110° daraus abscheiden. Ebenso ist es zweckmässig, die letzte und völlige Reinigung des Jodpropyls erst vorzunehmen, wenn man 500 bis 600 Grm. vom Siedepunkte 101 bis 102°,5 angesammelt hat, mit kleinen Mengen gelingt die Reindarstellung nicht.

Normales Jodpropyl, aus Gährungsalkoholen, zeigte den Siedepunkt 102°,25; spec. Gew. 1,7472 bei 16°.

Isobutyljodür ergab bei 2 Bestimmungen: Siedep. 120°,57 und 120°63; spec. Gew. 1,6081 bei 19°,5. (Ann. Chem. Pharm. 160. 195.)

Ueber das Aurin. Von R. S. Dale und C. Schorlemmer. Kolbe und Schmitt erhielten 1861 durch Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen rothen Farbstoff, der seitdem fabrikmässig dargestellt wird und im Handel unter dem Namen *Aurin* oder *gelbes Corallin* vorkommt. Verf. haben gefunden, dass das Handelsprodukt ein Gemisch verschiedener Körper ist und es ist ihnen gelungen, den reinen Farbstoff daraus abzuscheiden. Derselbe krystallisirt aus starker Essigsäure in zwei verschiedenen Formen, entweder in prachtvollen, diamantglänzenden, chromrothen Nadeln $C_{24}H_{18}O_8 + 2H_2O$ oder in kleinen dunkelrothen Nadeln mit stahlblauem Flächenschimmer; häufig scheiden sich beide Arten von Krystallen aus derselben Lösung aus; dieselben enthalten Krystallwasser, das bei 160° entweicht, wobei die Krystalle lebhaften grünen Metallglanz annehmen. Bei noch höherer Temperatur schmilzt der Körper und erstarrt beim Erkalten als amorphe Masse. Derselbe Körper wird auch erhalten in Gestalt kleiner dunkelrother Nadeln $C_{24}H_{18}O_8 + 2^1/_2 H_2O$ mit grünlich blauem Flächenschimmer, wenn man die rothen Krystalle längere Zeit mit einer zur Lösung unzulänglichen Menge von Eisessig kocht.

Wie Kolbe und Schmitt schon erwähnen, wird der rothe Farbstoff

durch reducirende Körper in eine farblose Verbindung übergeführt; man erhält dieselbe leicht, indem man die rothe alkalische Lösung mit Zink erwärmt; die Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und Säuren erzeugen nun darin einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Essigsäure in durchsichtigen, gelblichen, derben monoklinen Prismen krystallisirt; dieselben enthalten kein Krystallwasser und können ohne merkliche Gewichtsveränderung auf 180° erhitzt werden. Ihre Formel ist $C_{24}H_{20}O_4$.

Wird das reine Aurin mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man neben Benzol noch andere, höher siedende Körper, deren Untersuchung, so wie die der im rohen Aurin enthaltenen Substanzen Verf. hoffentlich Aufschluss über die Constitution und Bildungsweise dieser verschiedenen Verbindungen geben wird. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 574.)

Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther. Von A. Eghis. Oxaläther, über Bleioxyd rectificirt und mit seinem dreifachen Gewicht an frisch bereitetem absolutem Alkohol verdünnt, wurde in einem Kolben mit in kleinen Portionen zugesetztem, zweiprocentigem Natriumamalgam geschüttelt. Das Natriumamalgam ward augenblicklich zersetzt, und das Quecksilber unter Wärmeentwickelung ausgeschieden, welche letztere durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser möglichst vermieden wurde. Eine Gasentwickelung fand durchaus nicht statt. Die Lösung ward zuerst milchig getrübt, später dunkelgrau, nahm auch an Consistenz zu, bis sie zu Ende, als die Einwirkung des Amalgams beendigt war, das Ansehen einer halbfesten, grauen Salbe hatte. In diesem Zustande wurde das Gemisch 24—36 Stunden sich selbst überlassen und später mit absolutem Aether vermischt. Durch Schütteln mit Wasser wurde der Aether von dem grauen Gemisch getrennt, wobei dieses letztere sich als schmierige Masse absetzte, welche nach dem Abgiessen des Aethers mit kleinen Mengen Wasser behandelt wurde. Das nicht Gelöste bestand fast nur aus oxalsaurem Natrium und einem bei solchen Reactionen gewöhnlich auftretenden humusartigen Körper. Die gelbgefärbte alkalisch reagirende wässrige Lösung hat Verf. nicht neutralisirt. Diese Lösung wurde durch mehrmaliges Abdampfen bis zur Krystallisation und Vermischen mit schwachem Weingeist von oxalsaurem und kohlensaurem Natrium befreit. Bei weiterem Abdampfen der Lösung wurden die gelbbraun gefärbten Krystalle des Natriumsalzes der sogenannten Glycolinsäure erhalten, welche sehr leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löslich sind. Das Natriumsalz wurde in das Calciumsalz verwandelt. Die Lösung des letzteren wurde mit einem Ueberschuss von in absolutem Alkohol gelöster Oxalsäure behandelt, von dem gebildeten oxalsauren Natrium abfiltrirt, mit frisch bereitetem, feuchtem kohlensaurem Calcium gesättigt und von dem Ueberschuss des kohlensauren und oxalsauren Calcium durch heisses Wasser getrennt. Aus dem erhaltenen Filtrat nach einer gewissen Concentration auf dem Wasserbade, schieden sich kleine, nadelförmige, gelblich gefärbte Krystalle aus. Diese Färbung verschwindet nach der zweiten oder dritten Krystallisation vollständig und es wird eine schneeweisse, undurchsichtige krystallinische Masse erhalten.

Drei Bestimmungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und zwei Calcium-Bestimmungen lieferten Zahlen, welche nicht mit dem nach Friedländer (J. f. pr. Ch. 93, 65.) unter diesen Umständen entstehenden glycolinsauren, sondern mit dem glycolsauren Calcium vollständig stimmen.

Verf. hat die folgenden Salze genau untersucht. 1) $C_2H_3O_3Ca + 2H_2O$. Die Verbindung verliert über Schwefelsäure $\frac{1}{2}H_2O$. 2) $(C_2H_3O_3)_2Cu$. 3) $C_2H_3O_3Ca + CuCl_2 + 3H_2O$. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 580.)

Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.

Von Emil Erlenmeyer und Carl Hell.

(Ann. Chem. Pharm. 160, 257.)

1. *Synthese der Isobutylameisensäure.* Die durch Behandlung von Isobutylcyanür mit weingeistiger Kalilauge erhaltene Valeriansäure — Isobutylameisensäure — ist eine farblose, optisch unwirksame, im Geruch von der gewöhnlichen Valeriansäure nicht zu unterscheidende, ölige Flüssigkeit, die stark sauer schmeckt, auf der Zunge einen weissen Fleck hervorruft und zwischen 171 und 172° siedet (722,5 Barometerstand, uncorrigirt.). Specif. Gew. bei 0° = 0,9468, bei 19°,7 = 0,9295, bezogen auf Wasser von 4°, oder 0,9471 bei 0° und 0,9307 bei 19°,7, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Das wirkliche Volumen beträgt, wenn bei 0° = 1, bei

10° = 1,00957; 50° = 1,05028; 90° = 1,09572;
20° = 1,01937; 60° = 1,06115; 100° = 1,10794;
30° = 1,02941; 70° = 1,07233; 110° = 1,12056;
40° = 1,03970; 80° = 1,08385; 120° = 1,13358.

$$V = 1 + 0,0009467\,t + 0,0000010276\,t^2 + 0,0000000299\,t^3.$$

Das *Silbersalz* krystallisirt aus neutralen Lösungen in dendritenartig vereinigten Fäserchen, aus Lösungen, welche etwas freie Säure, vor allem Essigsäure enthalten, in grossen, stark glänzenden, anscheinend triklinometrischen Blättchen. 100 Th. Wasser von 21° lösen 0,185 Th. Silbersalz; in heissem Wasser ist es leichter löslich, ebenso in Wasser, das freie Fettsäuren enthält; es ist ziemlich lichtbeständig und hält sich an der Luft unverändert; seine Krystalle rotiren, auf verdünnte Salpetersäure geworfen, mit grosser Geschwindigkeit. — Das *Baryumsalz* ist wasserfrei, krystallisirt bald in schmalen dünnen Prismen, bald in grösseren breiteren Blättchen; bei kleinen Portionen und sehr langsamem Verdunsten werden immer die ersteren erhalten, während die letzteren bei grösseren Mengen und rascherem Verdunsten zu entstehen scheinen. Die Krystalle sind triklinometrisch und rotiren, auf Wasser geworfen, mit grosser Geschwindigkeit. Die wässerige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, rascher beim Kochen zersetzt, indem freie Säure entweicht. 100 Th. wässerige Lösung enthalten bei 22° 49 Th., 100 Th. weingeistige Lösung bei 21° 14,6 Th., 100 Th. absolut-alkoholische Lösung bei 19°,5 3,3 Th. Baryumsalz. — Das *Isobutylcyanür*, aus dem die Säure gewonnen wurde, ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, von bittermandelölähnlichem Geruch, in reinem Zustand von dem Valeronitril aus Leucin nicht zu unterscheiden; Siedep. 126 bis 128° bei 714 Mm. Barometerstand; specif. Gew. bezogen auf Wasser von 4° bei:

0° = 0,8226; 10° = 0,8146; 20° = 0,8060;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei $0^0 = 0{,}8227$; $10^0 = 0{,}8147$; $20^0 = 0{,}8069$.

Sein wirkliches Volumen wurde gefunden (bei $0^0 = 1$) bei

$10^0 = 1{,}01001$; $50^0 = 1{,}05690$; $90^0 = 1{,}11057$;
$20^0 = 1{,}02079$; $60^0 = 1{,}06990$; $100^0 = 1{,}12439$;
$30^0 = 1{,}03226$; $70^0 = 1{,}08323$; $110^0 = 1{,}13820$;
$40^0 = 1{,}04432$; $80^0 = 1{,}09682$; $120^0 = 1{,}15192$.

$$V = 1 + 0{,}00095951\,t + 0{,}000004294\,t^2 - 0{,}0000001449\,t^3.$$

Für Isobutyljodür fanden Verf. den Siedepunkt $117^0{,}5$ bis 118^0 (uncorr.) unter 715 Mm. Druck; das specif. Gew. bezogen auf Wasser von $+ 4^0$:

bei $0^0 = 1{,}6433$; $10^0 = 1{,}6278$; $20^0 = 1{,}6114$;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei $0^0 = 1{,}6436$; $10^0 = 1{,}6280$; $20^0 = 1{,}6135$.

Sein wirkliches Volumen beträgt (bei $0^0 = 1$) bei:

$10^0 = 1{,}00973$; $50^0 = 1{,}05333$; $90^0 = 1{,}10291$;
$20^0 = 1{,}01996$; $60^0 = 1{,}06524$; $100^0 = 1{,}11601$;
$30^0 = 1{,}03066$; $70^0 = 1{,}07748$; $110^0 = 1{,}12933$;
$40^0 = 1{,}04179$; $80^0 = 1{,}08901$; $120^0 = 1{,}14283$.

$$V = 1 + 0{,}00094701\,t + 0{,}000002651\,t^2 - 0{,}0000000052\,t^3.$$

2. *Valeriansäure aus der Baldrianwurzel.* Die rohe Säure enthielt Ameisensäure, Essigsäure und eine Säure vom Siedepunkte 180—185^0, dagegen keine Buttersäure. — Die reine Säure siedet bei 172^0 (uncorr.) unter 718,3 Mm. Druck; specif. Gew. bezogen auf Wasser von $+ 4^0$:

bei $0^0 = 0{,}9462$; bei $18^0 8 = 0{,}9299$;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei $0^0 = 0{,}9465$, bei $18^0{,}8 = 0{,}9309$.

Das wirkliche Volumen (bei $0^0 = 1$) ist:

$10^0 = 1{,}009467$; $50^0 = 1{,}05004$; $90^0 = 1{,}09552$;
$20^0 = 1{,}019194$; $60^0 = 1{,}06092$; $100^0 = 1{,}10775$;
$30^0 = 0{,}02919$; $70^0 = 1{,}07212$; $110^0 = 1{,}12033$;
$40^0 = 1{,}03940$; $80^0 = 1{,}08365$; $120^0 = 1{,}13318$.

$$V = 1 + 0{,}00093415\,t + 0{,}000001235\,t^2 + 0{,}00000000198\,t^3.$$

Die reine Säure ist optisch inaktiv. Das *Silbersalz* stimmt mit dem Silbersalz der synthetisch gewonnenen Säure vollständig überein; 100 Th. Wasser von 20^0 lösen 0,186 Th. Silbersalz. — Bei Darstellung des Baryumsalzes scheint ein Gemisch zweier, verschieden löslicher Salze zu entstehen; 100 Th. Lösung des leichter löslichen Salzes enthalten bei $22^0{,}5$ 62,7 Th. Baryumsalz. — Das schwerer lösliche *Baryumsalz* stimmt mit dem isobutylameisensauren Baryum überein; 100 Th. wässerige Lösung enthalten bei 18^0 46 Th., 100 Th. weingeistige Lösung bei $19^0{,}5$ 13,9 Th., 100 Th. absolut-alkoholische Lösung bei $19^0{,}5$ 2,7 Th. Baryumsalz; das Salz ist krystallwasserfrei. — Nach Angaben von Chancel (Compt. rend. XXI. 906.), welche Stalmann (diese Zeitschr. N. F. 4, 558.) bestätigte, krystallisirt das Baryumsalz der Valeriansäure aus der Wurzel mit

2 Mol. Krystallwasser; Verf. konnten ein solches Salz niemals erhalten, halten es indess für möglich, dass dasselbe sich vielleicht bei sehr niederer Temperatur bildet. Als Verf. ein Gemenge der Baryumsalze der aktiven und inaktiven Valeriansäure krystallisiren liessen, beobachteten sie mehrmals, dass, nachdem ein Theil des Salzes der inaktiven Säure auskrystallisirt war, sich in der zähen schmierigen Mutterlauge sehr schöne, mehr als 1 Cm. lange triklinometrische Prismen bildeten, die sich in der Richtung der grossen Axe in die dünnsten Blättchen spalten liessen. Dieses Salz enthält sowohl frisch zerrieben, als auch nach achttägigem Stehen an trockener Luft 2,6 Proc. Krystallwasser, also nicht soviel, als Chancel und Stalmann gefunden haben. Die Krystalle lösen sich zu einem dicken nicht filtrirbaren Syrup auf; 100 Th. Lösung enthalten 65,5 Th. trockenes Salz. —

3. *Valeriansäuren aus Amylalkohol.* Zur Trennung der beiden Amylalkohole von einander wurde die Methode von Pasteur befolgt, welche darauf beruht, dass der amylätherschwefelsaure Baryt aus aktivem Amylalkohol ungefähr $2^1/_2$ mal löslicher ist, als der aus inaktivem. Die Oxydation der Alkohole geschah mit 5 procentiger Chromsäurelösung, da bei Anwendung einer 8 procentigen Lösung weit mehr Kohlensäure und gleichzeitig valeriansaurer Amylester gebildet wurden. Die *Säure aus inaktivem Amylalkohol* ist im wesentlichen identisch mit der Säure aus Cyanbutyl und aus der Wurzel. Siedep. $171^0,5$ bei 721,8 Mm. Druck (uncorr.); specif. Gew. bezogen auf Wasser von $+ 4^0$:

bei 0^0 = 0,9465, bei $20^0,2$ = 0,9285,

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0^0 = 0,9467, bei $20^0,2$ = 0,9296.

Das wirkliche Volumen (bei 0^0 = 1) ist bei:

10^0 = 1,0095388; 50^0 = 1,050274; 90^0 = 1,095881;
20^0 = 1,019320; 60^0 = 1,061179; 100^0 = 1,10816;
30^0 = 1,029359; 70^0 = 1,072405; 110^0 = 1,12082;
40^0 = 1,039671; 80^0 = 1,083968; 120^0 = 1,13388.

$$V = 1 + 0,00094228\,t + 0,0000011324\,t^2 + 0,00000000259\,t^3.$$

100 Th. Wasser lösen bei $20^0,5$ 0,185 Th. des Silbersalzes. 100 Th. wässerige Lösung des Baryumsalzes enthalten bei 18^0 48,4 Th., 100 Th. weingeistige Lösung bei 21^0 14,4 Thl., 100 Th. absolut-alkoholische Lösung bei $19^0,5$ 3,5 Th. Baryumsalz. — Der Alkohol, aus welchem diese Säure gewonnen wurde, hatte den Siedepunkt 129 bis $130^0,1$ (corr.) bei 714,8 Mm. Druck; specif. Gew., bezogen auf Wasser von 4^0:

bei 0^0 = 0,8244; bei 15^0 = 0,8144; bei $21^0,5$ = 0,8102;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei 0^0 = 0,8246; bei 15^0 = 8148; bei $21^0,5$ = 0,8114.

Das wirkliche Volumen (bei 0^0 = 1) beträgt bei:

$10^0 = 1,008457$; $50^0 = 1,043725$; $90^0 = 1,091136$;
$20^0 = 1,016852$; $60^0 = 1,053927$; $100^0 = 1,106424$;
$30^0 = 1,025393$; $70^0 = 1,065092$; $110^0 = 1,123496$;
$40^0 = 1,034282$; $80^0 = 1,077427$; $120^0 = 1,142557$.

$$V = 1 + 0,00085560\,t - 0,0000013306\,t^2 + 0,000000034167\,t^3.$$

Valeriansäure aus optisch aktivem Alkohol. Der zur Darstellung verwandte Amylalkohol zeigte keinen constanten Siedepunkt; der grösste Theil destillirte zwar zwischen 125 und 127°,5 bei 714 Mm. Druck, eine nicht unbeträchtliche Menge aber auch zwischen 127°,5 und 130°. Er zeigte theils ein Polarisationsvermögen von —22 bis 23°, theils von —20 bis 21°.[1]) — Die daraus erhaltene Säure lenkte +39 bis 40° ab. Ihr Silbersalz krystallisirte aus saurer Lösung in Blättchen, aus neutraler in verfilzten federförmigen Krystallen; 100 Th. Wasser lösen bei 22° 0,195 Th. Silbersalz. Das Baryumsalz dagegen scheint in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich zu sein; das Salz bleibt beim Verdunsten als dicker Honig, aus welchem sich oft erst nach monatelangem Stehen kleine Krystalle absetzen, deren Form unter dem Mikroskop keinen charakteristischen Unterschied von dem oben beschriebenen leicht krystallisirbaren Baryumsalz zeigte; die Krystalle lassen sich nicht von der Mutterlauge trennen. Die Lösung des Salzes dyalisirt ungemein leicht durch Pergamentpapier, anscheinend noch rascher als die Baryumsalze der Säuren aus der Wurzel und aus inaktivem Amylalkohol. In Aether ist das Baryumsalz unlöslich. —

4. *Valeriansäure aus Leucin.* Eine kalt gesättigte Lösung des angewandten Leucins war optisch inaktiv. Bei der Oxydation entstanden Essigsäure und Valeriansäure; andere Fettsäuren konnten nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Valeriansäure war zu gering, um die Säure völlig zu reinigen. Das Polarisationsvermögen betrug +17°. 100 Th. Wasser lösen bei 21° 0,191 des Silbersalzes. Das Baryumsalz zeigt sehr geringe Krystallisationsfähigkeit. Verf. konnten indess nicht sicher entscheiden, ob es ein Gemisch zweier Baryumsalze war. Verf. vermuthen, dass die Säure aus der Wurzel, wie auch die durch Oxydation von Amylalhohol und von Leucin aus verschiedenen Eiweisskörpern fast immer aus zwei Säuren in wechselndem Verhältniss besteht, von welchen die eine inaktive Isobutylameisensäure ist, die andere jene optisch aktive, deren Baryumsalz grössere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit besitzt. —

5. *Versuche zur Gewinnung optisch aktiver Valeriansäure.* Verf. haben vergeblich versucht, ein Gemisch von optisch inaktiver und aktiver Valeriansäure durch Umkrystallisiren der Baryumsalze zu trennen; man kann aus einem solchen Gemisch wohl das Salz der inaktiven Säure rein erhalten, dagegen lässt das Salz der aktiven

---

1) Alle bei den Polarisationsbestimmungen angegebenen Zahlen drücken das Rotationsvermögen einer 50 Cm. dicken Schicht in Graden oder Theilstrichen des Ventzke'schen Saccharimeters aus.

Säure sich nicht vollständig von demjenigen der inaktiven befreien. — Auch partielle Oxydation eines Gemisches der beiden Alkohole führt nicht zum Ziel. — Nach Angaben von Pedler (diese Zeitschr. N. F. 4, 349.) siedet die aktive Säure 5⁰ niedriger, als die inaktive. Verf. fanden, dass der Siedepunkt der aktiven Säure höchstens 1 bis 1⁰,5 niedriger liegt, als der der inaktiven. Eine Trennung durch fraktionirte Destillation erwies sich daher als unmöglich; es gelang nur, einen kleinen Theil der inaktiven Säure annähernd rein abzuscheiden. Eine geringe Menge von Essigsäure ist sehr schwer von der Valeriansäure durch Destillation zu trennen, kann aber den Siedepunkt um mehrere Grade herunterdrücken. — Bei ihren Bemühungen, Amyl- und Valerylpräparate von möglichst grosser optischer Wirksamkeit aufzufinden, fanden Verf. ein sehr aktives Material in einer grösseren Menge Flüssigkeit, welche von Marquardt in Bonn als Rückstände von der Valeriansäurebereitung bezogen war. Dieselbe bestand hauptsächlich aus Amylalkohol und Valeriansäureamylester. Das Drehungsvermögen des freien Alkohols sowohl wie des aus dem Ester abgeschiedenen war bedeutender, als bei dem nach Pasteur's Methode bereiteten aktiven Amylalkohol. Das specif. Gewicht des Alkohols, bezogen auf Wasser von 4^0, war:

bei $0^0 = 0{,}8263$, bei $19^0{,}7 = 0{,}8123$;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

bei $0^0 = 0{,}8264$, bei $19^0{,}7 = 0{,}8133$.

Das wirkliche Volumen (bei $0^0 = 1$) betrug bei:

$10^0 = 1{,}00877$;	$50^0 = 1{,}04757$;	$90^0 = 1{,}09421$;
$20^0 = 1{,}01788$;	$60^0 = 1{,}05839$;	$100^0 = 1{,}10739$;
$30^0 = 1{,}02735$;	$70^0 = 1{,}06975$;	$110^0 = 1{,}12127$;
$40^0 = 1{,}03724$;	$80^0 = 1{,}08167$;	$120^0 = 1{,}13587$.

$$V = 1 + 0{,}00086229\, t + 0{,}0000014477\, t^2 + 0{,}000000006685\, t^3.$$

Das Polarisationsvermögen der durch Verseifen des Esters gewonnenen Säure betrug $+ 48^0{,}7$. Bei Destillation der reinen Säure ging der erste Tropfen bei 170^0 über, der Siedepunkt stieg sehr rasch bis $172^0{,}5$, die Hauptmasse destillirte bei $172^0{,}5$ bis $173^0{,}5$. Als inaktive Säure unter ganz denselben Umständen (— Quecksilberfaden ganz im Dampf, Druck 721 Mm. —) destillirt wurde, ging der erste Tropfen bei $173^0{,}5$ über, der Siedepunkt stieg allmälig auf $174^0{,}5$, bei welcher Temperatur das Kölbchen fast trocken war. Das specif. Gew. der aktiven Säure, bezogen auf Wasser von 4^0, war bei:

$0^0 = 0{,}9505$, bei $19^0{,}5 = 0{,}9331$;

bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, bei:

$0^0 — 0{,}9507$, bei $19^0{,}5 = 0{,}9343$.

Das wirkliche Volumen (bei $0^0 = 1$) betrug bei:

$10^0 = 1{,}009591$;	$50^0 = 1{,}05101$;	$90^0 = 1{,}09690$;
$20^0 = 1{,}019497$;	$60^0 = 1{,}06208$;	$100^0 = 1{,}10900$;
$30^0 = 1{,}02971$;	$70^0 = 1{,}07343$;	$110^0 = 1{,}12134$;
$40^0 = 1{,}04021$;	$80^0 = 1{,}08504$;	$120^0 = 1{,}13391$.

$$V = 1 + 0{,}00094311\, t + 0{,}0000016147\, t^2 - 0{,}000000001458\, t^3,$$

6. *Verhalten der inaktiven und aktiven Valeriansäure bei der Oxydation.* Beide Säuren werden von verdünnter Chromsäurelösung kaum angegriffen, oxydiren sich aber sehr leicht durch ein Oxydationsgemisch, welches aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. engl. Schwefelsäure mit soviel Kaliumbichromat besteht, als bei gewöhnlicher Temperatur von der so verdünnten Säure gelöst wird; das Destillat enthält in beiden Fällen neben unveränderter Valeriansäure nur Essigsäure, keine Buttersäure. Unter der Annahme, dass die inaktive Valeriansäure Isobutylameisensäure ist, steht zu erwarten, dass die Oxydation derselben in letzter Linie nach der Gleichung:

$$C_5H_{10}O_2 + O_9 = 3CO_2 + C_2H_4O_2 + 3H_2O$$

verläuft; es müssen also bei der Oxydation 129,3 Proc. Kohlensäure gebildet werden. Verf. erhielten aus der Säure aus inaktivem Alkohol 120,4 Proc., aus der Säure aus der Wurzel 123,4 Proc. Kohlensäure. — Vorausgesetzt, dass die Moleculargrösse der aktiven Säure der Formel $C_5H_{10}O_2$ entspricht, kann dieselbe entweder Methyl-äthyl-Essigsäure: $\overset{CH(C_2H_5)(CH_3)}{\dot{C}OOH}$, oder aber Trimethyl-Essigsäure: $\overset{C(CH_3)_3}{\dot{C}OOH}$ sein; letzteres ist wenig wahrscheinlich, da der Siedepunkt der Trimethyl-Essigsäure wohl um mehr als $1^0,5$ nirdriger, als der der Isobutylameisensäure liegen wird. Ist die aktive Säure Methyläthylessigsäure, so wird sie sich voraussichtlich nach folgenden Gleichungen oxydiren:

$$\text{I. } C_5H_{10}O_2 + O_2 = \underset{\text{Aethyl-methyl-keton}}{C_4H_8O} + CO_2 + H_2O$$

$$\text{II. } C_4H_8O + O_3 = 2C_2H_4O_2.$$

Bei dieser Oxydation müssen 43,1 Proc. Kohlensäure gebildet werden; Verf. erhielten dagegen bei vier Versuchen 93,7, 102,8, 96,6 und 98,4 Proc. Kohlensäure. Wollte man annehmen, die aktive Säure sei eine molekulare Verbindung von Isobutylameisensäure und Methyläthylessigsäure, so müssten bei der Oxydation 86,2 Proc. Kohlensäure erwartet werden.

Wird die aktive Säure mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine Viertelstunde lang auf 250° erhitzt, so wird sie optisch inaktiv, ohne ihre andern Eigenschaften zu ändern. Eine 20 Cm. lange Flüssigkeitssäule dieser inaktiv gemachten Säure zeigt sowohl zwischen die Polenden eines Ruhmkorff'schen Electromagneten gebracht, als auch in eine Magnetisirungsspirale eingeschoben und einem kräftigen Strom von 6 Grove'schen Elementen ausgesetzt, eine geringe Ablenkung von 3 bis 4° Ventzke nach links oder rechts, je nach der Richtung des Stroms, aber dieses Drehungsvermögen kann weder fixirt, noch erhöht werden. Bei viertägigem Kochen der aktiven Säure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. SO_4H_2 auf 3 Th. Wasser) vermindert das Drehungsvermögen sich nicht. Eine deut-

liche, wenn auch nur schwache Abnahme ist dagegen zu bemerken, wenn die aktive Säure für sich 80 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten wird. — Durch mehrstündiges Erhitzen des Amylalkohols mit etwas festem Kalihydrat auf 160° wird das Polarisationsvermögen nur etwa um die Hälfte verringert. Beim Erhitzen mit etwas concentrirter Schwefelsäure auf die nämliche Temperatur entstanden zwei Flüssigkeitsschichten; die leichtere bestand zum grössten Theil aus optisch inaktivem, zwischen 166 und 176° siedendem Amyläther; von Amylen und Polyamylen waren nur sehr geringe Mengen gebildet.

Ueber Anthraflavinsäure.

Von W. H. Perkin.

(Chem. Soc. J. [2] 9. 1109.)

Schunck hat vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 7. 218.) ein Nebenprodukt bei der Darstellung des Alizarins unter dem Namen *Anthraflavinsäure* beschrieben. Augenscheinlich denselben Körper beschrieben Graebe und Liebermann und gaben ihm die Formel $C_{14}H_7\left\}\begin{matrix}O_2\\OH\end{matrix}\right.$, nach welchen er als Monooxyanthrachinon anzusehen ist. Da es nicht einzusehen ist, wie aus reinem Anthrachinon eine Verbindung mit C_{15} entstehen kann, erscheint die letztere Formel wahrscheinlicher als die von Schunck $C_{15}H_{10}O_4$. Die grosse Differenz dieser beiden Formeln veranlasste den Verf. zu einer neuen Untersuchung dieses Körpers.

Die Anthraflavinsäure wurde aus dem reinen Baryumsalz mit Salzsäure abgeschieden, gut ausgewaschen, getrocknet und noch zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel schied sie sich in schönen, gelben, seidenglänzenden, in der Regel concentrisch gruppirten Nadeln ab. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure gab, mit dem Spectroskop betrachtet, den von Schunck beobachteten Absorptionsstreifen nahe am Rande des Blau. Die krystallisirte und im Vacuum getrocknete Säure war wasserfrei und verlor selbst bei 180° nichts an Gewicht. Zwei Analysen ergaben Zahlen, welche sehr genau mit der Formel $C_{14}H_8O_4$ stimmten. *Anthraflavinsaures Baryum.* Zur Darstellung dieses Salzes ist es zuerst erforderlich, die Säure aus dem käuflichen Alizarin abzuscheiden. Das kann geschehen durch Kochen mit Barytwasser, Abfiltriren der orangefarbigen Lösung und Fällen der Säure mit Salzsäure oder durch Lösen des Farbstoffes in heisser verdünnter

Natronlauge und Zusatz von Kalkmilch, bis die im Sieden gehaltene Lösung gelb oder orange wird. Sie wird dann von den purpurrothen Calciumsalzen abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene rohe Anthraflavinsäure wird gewaschen, getrocknet, dann gepulvert, mit Alkohol gekocht und nach dem Erkalten die dunkelgefärbte Flüssigkeit abfiltrirt. Das Ungelöste wird dann zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt und von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt. Die Lösung wird darauf gekocht mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt und rasch filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das anthraflavinsaure Baryum in rothbraunen Nadeln ab, welche behufs ihrer vollständigen Reinigung noch drei- oder viermal aus Wasser umkrystallisirt werden müssen. Die Farbe der kalten Lösung dieses unreinen Salzes gleicht sehr der des sauren chromsauren Kaliums, nur ist sie etwas dunkler. Das bei 150° getrocknete Salz giebt beim Erhitzen auf 180° kein Wasser mehr ab und hat die Zusammensetzung $2(C_{14}H_6O_4Ba) + H_2O$. Das im Vacuum oder bei 100° getrocknete Salz enthält eine grössere, der Formel $2(C_{14}H_6O_4Ba) + 3H_2O$ entsprechende Menge Wasser. Frisch dargestellt enthalten die Krystalle noch mehr Wasser, aber dieses verlieren sie sehr rasch neben Schwefelsäure und bis zu einem bestimmten Grade selbst an der Luft. Bei einem Versuch verlor das lufttrockene Salz beim Erhitzen auf 100° 18,2 Proc. Wasser, was der Formel $2(C_{14}H_6O_4Ba)3H_2O + 10$ aq. entspricht. Dieses scheint die Zusammensetzung des frisch krystallisirten Salzes zu sein.

Nach diesen Resultaten ist die Anthraflavinsäure isomerisch mit dem Alizarin. Ihr Ursprung ist bis jetzt noch nicht recht klar, besonders da es scheint, dass sie bei der Darstellung von Alizarin in wechselnden Mengen gebildet werden kann.

Der Verf. ist jetzt mit dem Studium eines anderen Nebenproduktes bei der Alizarinbereitung beschäftigt, welches im Gegensatz zu der Anthraflavinsäure ein Farbstoff ist.

Ueber eine neue Bildungsweise der Orthotoluylsäure.

Von W. Ramsay und Rud. Fittig.

Aus den schönen Arbeiten von V. Meyer folgt, dass die Salicylsäure nicht wie früher allgemein angenommen wurde, in die Metareihe, sondern in die Reihe der Phtalsäure, d. i. in die Orthoreihe gehört und dass die Oxybenzoësäure das der Metareihe angehörende Glied dieser isomeren Säuren ist. Wir haben die Schlüsse von

Meyer von Anfang an für richtig gehalten, von anderer Seite aber sind Zweifel ausgesprochen, ob die Reaktionen mit ameisensaurem Natrium so einfach seien, dass solche Schlussfolgerungen als genügend begründet angesehen werden können (s. Wroblevsky diese Ztschr. N. F. 273.). Auch uns und gewiss den meisten Chemikern erschien es wünschenswerth, diese Frage durch andere Reactionen zu prüfen und dazu war nach unserer Meinung die Bildung der verschiedenen Toluylsäuren, über deren Constitution kein Zweifel besteht, vorzugsweise geeignet.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol entstehen bekanntlich zwei isomere Sulfosäuren, von denen die eine, in grösster Menge sich bildende, der Parareihe angehört. Die andere, welche vorzugsweise von Anna Wolkow (diese Zeitschr. N. F. 6, 326.) studirt und von ihr Toluolmetasulfosäure genannt ist, gehört mit der Salicylsäure in dieselbe Reihe, denn sie giebt mit schmelzendem Kalihydrat ein Kresol, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Kalihydrats zu Salicylsäure oxydirt wird. Durch Austausch der Gruppe $SO_2.OH$ in dieser Säure gegen Cyan und Umwandlung des Nitrils in die Säure muss diejenige Toluylsäure entstehen, welche der Salicylsäure entspricht und da die drei bekannten Toluylsäuren hinreichende Verschiedenheiten zeigen, muss sich leicht bestimmen lassen, ob die Salicylsäure in die Ortho-(Phtalsäure-)Reihe oder Meta-(Isophtalsäure-) Reihe gehört. Wir haben diesen Versuch ausgeführt und gefunden, dass die sogenannte Toluolmetasulfosäure bei dieser Behandlung in dieselbe Säure übergeht, welche der Eine von uns früher durch Oxydation von Orthoxylol erhielt und Orthotoluylsäure nannte. Es war uns nicht möglich, durch Krystallisation der Kaliumsalze das leichter lösliche sogenannte toluolmetasulfosaure Salz frei von parasulfosaurem zu erhalten. Wir haben deshalb aus der Flüssigkeit nur die grösste Menge des letzteren Salzes auskrystallisiren lassen, dann die Mutterlauge eingedampft, den Rückstand mit Cyankalium aus eisernen Retorten destillirt, das Destillat auf gewöhnliche Weise mit alkoholischem Kali behandelt und die Säuren abgeschieden. So mussten wir ein Gemenge von gewöhnlicher Paratoluylsäure mit der isomeren Toluylsäure erhalten. Wir versuchten diese durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Baryum- und Calciumsalze in Wasser von einander zu trennen. Namentlich die Calciumsalze schienen dazu geeignet zu sein, denn aus der Lösung krystallisirte anfänglich fast ganz reines paratoluylsaures Salz heraus, die Mutterlauge davon lieferte ein weniger reines, aber doch auch vorzugsweise Paratoluylsäure enthaltendes Salz. Das Calciumsalz der isomeren Säure musste demnach leichter löslich sein und in der That erhielten wir, als eine Probe der Mutterlauge mit Salzsäure zersetzt wurde, eine Säure mit viel niedrigerem Schmelzpunkt. Es ist überflüssig, hier alle näheren Krystallisstionsversuche zu beschreiben, wir wollen nur bemerken, dass wir, nachdem diese ein Vierteljahr Tag für Tag fortgesetzt waren, zu der Ueberzeugung gelangten, dass die Abscheidung von reinem paratoluylsauren Salz

aus diesem Gemenge allerdings gelingt, dass es aber unmöglich oder wenigstens mit überaus grossen Schwierigkeiten verbunden ist, das zweite Salz rein zu erhalten. In ausgezeichneter Weise gelang uns die Trennung aber sofort, als wir wässrigen (ungefähr 25 procentigen) Alkohol als Lösungsmittel anwandten. In diesem ist umgekehrt das paratoluylsaure Salz leichter löslich und gleich die erste Krystallisation, welche wir aus Alkohol erhielten, war nahezu reines orthotoluylsaures Calcium. Wir haben dasselbe noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt und erhielten es so in sehr schönen glänzenden Krystallen, welche, wie das früher beschriebene, aus Wasser krystallisirte Salz 2 Mol. Krystallwasser enthielten. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure glich in jeder Hinsicht der Orthotoluylsäure, krystallisirte aus siedenden Wasser in langen, glänzenden Nadeln und schmolz bei 102°. Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, behandelten wir sie mit concentrirter Salpetersäure und erhielten so dieselbe, bei 145° schmelzende Nitrosäure, welche wir früher aus der Orthotoluylsäure bei gleicher Behandlung bekommen hatten. Von der Gegenwart der dritten Toluylsäure (Iso- oder Meta-Toluylsäure) in unserem Säuregemisch haben wir bis jetzt nichts wahrnehmen können, wir werden jedoch scharf darauf untersuchen.

Wir haben noch einen zweiten Versuch gemacht, um von einer anderen sogenannten Metaverbindung zur Orthotoluylsäure zu gelangen. Die von Rosenstiehl als Pseudotoluidin, von Beilstein und Kuhlberg als Metatoluidin beschriebene Base gehört ebenfalls in die Reihe der Salicylsäure. Wir hofften aus ihr nach der Methode von Hofmann durch Destillation mit Oxalsäure etc. das entsprechende Nitril und daraus Orthotoluylsäure zu erhalten. Unsere mehrmals wiederholten Versuche haben, wiewohl wir uns strenge an die Vorschriften von Hofmann hielten, das gewünschte Resultat nicht ergeben. Es waren feste krystallinische Produkte entstanden, aber keine nachweisbare Menge eines Nitrils. Möglicherweise war die von uns angewandte Quantität von Metatoluidin (10—15 Grm. zu jedem Versuch) zu gering.

Die Umwandlung der sogenannten Toluolmetasulfosäure in Orthotoluylsäure ist, wie wir glauben, eine vortreffliche Bestätigung für die Ansicht von Meyer, dass die Salicylsäure und nicht die Oxybenzoësäure in die Reihe der Phtalsäure gehört.

Da wir die Orthotoluylsäure auf die beschriebene Weise in hinreichender Menge erhalten können, werden wir sie in der nächsten Zeit genauer, als es früher möglich war, studiren und damit zugleich eine vergleichende Untersuchung der drei isomeren Toluylsäuren überhaupt verbinden.

Ueber die Nomenclatur der aromatischen Verbindungen.

Von Rudolph Fittig.

Die von Kekulé zur Unterscheidung der drei Reihen isomerer Disubstitutionsprodukte des Benzols vorgeschlagenen Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- erwiesen sich als so ausserordentlich bequem, dass sich sehr bald sämmtliche Chemiker dieser Bezeichnungsweise bedienten. In neuerer Zeit ist aber hauptsächlich durch die wichtigen Untersuchungen von V. Meyer eine solche Verwirrung in diese Bezeichnungsweise gekommen, dass die einen Chemiker diejenigen Verbindungen als Orthoverbindungen bezeichnen, welche andere Metaverbindungen nennen. Aus diesem Grunde haben V. Meyer und nach ihm auch andere Chemiker die Anwendung der Vorsilben ganz verlassen und sich statt derselben der Zahlen 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4 bedient. Mir will es scheinen, als ob die ältere Bezeichnungsweise den Vorzug verdient, weil ich glaube, dass man aus der Nomenclatur so viel wie möglich alles Hypothetische fern halten soll. Hypothetisch aber ist die Bezeichnung 1 : 2 etc., denn es wird wohl kein Chemiker im Ernst behaupten, dass es von irgend einer Verbindung mit absoluter Gewissheit bewiesen sei, in welcher gegenseitigen Lage die beiden in das Benzol eingeführten Atome oder Atomcomplexe zu einander stehen. Die Erfahrung hat uns aber gezeigt und all die zahlreichen neueren Arbeiten haben es immer und immer wieder bestätigt, dass von jedem zweifach substituirten Benzol drei isomere Modificationen existiren. Zur Uebersicht und für jede wissenschaftliche Betrachtung ist es durchaus erforderlich, dass wir diese drei Klassen von Verbindungen scharf von einander trennen, alle die zu einander gehörigen und in einander überführbaren Verbindungen in Reihen ordnen und diese Reihen bestimmt bezeichnen. Dazu reichen aber die Vorsilben Ortho-, Meta- und Para- vortrefflich aus, nur müssen wir einen bestimmten unverrückbaren Stützpunkt haben, welchen Verbindungen wir die eine und welchen wir die andere Bezeichnung geben. Die am schärfsten charakterisirten und am besten von einander zu unterscheidenden isomeren Verbindungen sind wohl die drei Phtalsäuren und ich möchte, um der entsetzlichen Verwirrung in der Nomenclatur zu begegnen, mir den Vorschlag erlauben, fortan diese drei Verbindungen als die Repräsentanten der drei Gruppen anzusehen und, wie bisher allgemein üblich, alle Verbindungen, die in die Reihe der Phtalsäure gehören, als Orthoverbindungen, alle, welche in die Reihe der Isophtalsäure gehören, als Metaverbindungen und alle, welche in die Reihe der Terephtalsäure gehören, als Paraverbindungen zu bezeichnen. Freilich werden fortgesetzte Untersuchungen gewiss noch bei manchen Verbindungen nachweisen, dass sie einer andern Reihe angehören, als wir heute glauben; der Fall, den Meyer bei der

Oxybenzoësäure und Salicylsäure beobachtet hat, wird gewiss bei andern Verbindungen wiederkehren, aber wir haben dann für unsere Nomenclatur eine bestimmte Norm und wir können einfach sagen, unsere bisherige Annahme, dass diese Verbindung, wie z. B. die Salicylsäure, der Metareihe angehört, war unrichtig, sie ist eine Orthoverbindung. Wenn wir aber, nachdem die Unrichtigkeit einer früheren Auffassung nachgewiesen ist, noch die Bezeichnung Meta für die Verbindung (z. B. für die Salicylsäure) beibehalten, wie es in der letzten Zeit von manchen Chemikern beständig geschehen ist, so wird die Verwirrung eine derartige werden, dass die wissenschaftlichen Arbeiten selbst dem Fachgelehrten theilweise unverständlich bleiben. Das zeigt schon die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Thatsache. Es ist gewiss unmöglich, dass wir sagen, die Toluolmetasulfosäure verwandelt sich in Orthotoluylsäure. Eine der beiden Bezeichnungen muss geändert werden, entweder es muss die Toluolmetasulfosäure fortan Toluolorthosulfosäure oder die Orthotoluylsäure muss Metatoluylsäure genannt werden.

In wissenschaftlicher Hinsicht ist es natürlich ganz gleichgültig, welche Reihe wir Ortho- und welche Meta- nennen, es ist nur erforderlich, dass eine Einigung der Chemiker darüber stattfindet, für welche Verbindungen die eine und für welche die andere Bezeichnungsart gebraucht werden soll. Mein obiger Vorschlag schliesst sich durchaus an unsere bisherige Auffassung an. Alle Chemiker sind gewöhnt, die Körper, bei welchen mit grosser Wahrscheinlichkeit die benachbarte Stellung 1 : 2 anzunehmen ist, also die mit der Phtalsäure in eine Reihe gehörenden Körper, als Orthoverbindugen zu bezeichnen. Freilich müssen dann alle von Beilstein und Kuhlberg, Wroblevsky etc. für die Substitutionsprodukte des Toluols, für die Toluidine und deren Derivate gewählten Namen umgeändert werden. Es will mir aber scheinen, als ob dadurch beträchtlich weniger Inconvenienzen herbeigeführt werden, als wenn wir plötzlich alle Verbindungen der Phtalsäurereihe (1 : 2) als Metaverbindungen bezeichnen wollen.

Tübingen, März 1872.

Ueber eine analytische Trennungsmethode der beiden isomeren Toluidine.

Von A. Rosenstiehl.

(Compt. rend. 74, 249.)

Die Trennung der beiden Toluidien gelingt mittelst ihrer oxalsauren Salze. Das feste Toluidin liefert nur ein Salz, das saure

Salz $C_2O_4H_2.C_7H_9N + H_2O$, welches bei 15° in 125 Th. Wasser und in 6660 Th. alkoholfreiem Aether löslich ist. Das Pseudotoluidin bildet zwei Oxalate, das eine saure $C_2O_4H_2.C_7H_9N + H_2O$ löst sich bei 18° in 200 Th. Aether, das neutrale und wasserfreie $C_2O_4H_2(C_7H_9N)_2$ ist bei 18° in 267 Th. Aether löslich. Fügt man Oxalsäure zu einem Gemenge der beiden Toluidine, so sättigt sich das feste zuerst unter Bildung des sauren Salzes, wie gross auch der Ueberschuss von freier Base ist und das Pseudotoluidin bleibt frei bis zu dem Augenblicke, wo die ganze Menge des Toluidins in Salz verwandelt ist. Ebenso bildet sich das saure Toluidinsalz, wenn man Toluidin zu der Lösung des neutralen oxalsauren Pseudotoluidin setzt unter Freiwerden der letzteren Base. Diese Reaction ist merkwürdig, denn bei derselben deplacirt ein Mol. Toluidin zwei Mol. Pseudotoluidin. Sie findet sowohl in wässeriger wie in ätherischer Lösung statt, aber nur in der letzteren erfolgen sie so glatt, dass man darauf eine analytische Methode begründen kann. Dazu ist erforderlich 1) alkoholfreier Aether, der indess nicht wasserfrei zu sein braucht, 2) eine Lösung, die 5 Grm. reines festes Toluidin enthält, 3) eine Oxalsäurelösung, von der ein Vol. einem Vol. der Toluidinlösung entspricht. Dann wird durch einen vorläufigen Versuch festgestellt, ob der Aether hinreichend rein ist Zu dem Zweck werden zu 12 CC. des Aethers je 0,2 CC. von jeder der beiden Flüssigkeiten gesetzt. Dadurch entstehen 0,0022 Grm. saures Toluidinsalz, welche, da sie zu ihrer Lösung 16 Grm. Aether erfordern, nicht ganz gelöst bleiben dürfen, sondern sich theilweise in Krystallen abscheiden müssen. Bei der Ausführung der Analyse werden 0,2 Grm. der zu prüfenden Base in 80 Grm. Aether gelöst und aus einer Bürette die Oxallösung zufliessen gelassen. Sofort scheidet sich das saure Toluidinsalz ab, anfänglich fein vertheilt und amorph, dem schwefelsauren Baryt ähnlich, aber beim Rühren vereinigt er sich zu Flocken und setzt sich dann rasch ab. Wenn in der Lösung weniger als 0,03 Grm. Toluidin ist, ist der Niederschlag schimmernd, sind darin aber nur noch 0,01—0,005 Grm., so ist er deutlich krystallinisch. In diesem Augenblick ist es vortheilhaft, die Flüssigkeit zu filtriren, weil das zuletzt sich abscheidende Salz sich vorzugsweise gern an den Gefässwänden absetzt und dadurch die Beobachtung stört. Man überzeugt sich, ob die Fällung vollständig ist, dadurch, dass man zu der filtrirten Lösung einen Tropfen der Oxalsäurelösung setzt, die Gegenwart von Toluidin giebt sich durch die Bildung kleiner Krystalle an der Gefässwand im Niveau der Flüssigkeit zu erkennen. Die Operation ist beendigt, sobald diese Erscheinung nicht mehr eintritt. Man muss sich dann noch überzeugen, 1) dass man keinen Ueberschuss von Oxalsäure hinzugesetzt hat, was leicht mit der titrirten Toluidinlösung ausführbar ist und 2) dass dieser letztere Niederschlag auch wirklich ein Toluidinsalz ist. Zu diesem Zweck wäscht man ihn durch Decantation mit etwas Aether, trocknet ihn und löst ihn in einen Tropfen Schwefelsäure-Bihydrat. Eine Spur Salpetersäure be-

wirkt in dieser Lösung sofort die prachtvoll blauen aber rasch wieder verschwindenden Streifen, die das Toluidin charakterisiren. In einigen Fällen, wenn es sich darum handelt, ein Pseudotoluidiu zu untersuchen, welches höchstens 5 Proc. Toluidin enthält, kann die Methode so abgeändert werden, dass die Säurelösung nicht nach und nach, sondern auf einmal eine hinreichende Menge davon zugesetzt wird, um die ganze Base in saures Salz zu verwandeln. Nach einigen Stunden hat sich das Toluidin an den Gefässwänden in Krystallen abgeschieden. Man wäscht durch Decantation und nach dem Trocknen in einem Luftstrome bestimmt man die Gewichtszunahme des Gefässes. Bei Gegenwart von Anilin werden die Resultate ungenau, weil der Niederschlag dann aus oxalsaurem Anilin und Toluidin besteht.

Beobachtungen über die Nitrochlorphenole.[1])

Von Henry E. Armstrong.

(Chem. Soc. J. 10, 12.)

I. *Chlorirung des Dinitrophenols.* Der Verf. bestätigt die Angaben von Faust (diese Zeitschr. N. F. 7, 338.). Nach Laurent wirkt Chlor auf Dinitrophenol nicht ein, deshalb wurde, um die Einwirkung zu befördern, dem reinen Dinitrophenol $^1/_6$ seines Gewichtes Jod hinzugesetzt und die Masse dann im Oelbade bei 120^0 mit trocknem Chlor behandelt. Selbst unter diesen Umständen war die Chlorirung unvollständig, 30 Grm. Phenol waren nach dreistündiger Behandlung nicht mehr als zur Hälfte in gechlorte Produkte verwandelt. Besser gelang die Reaction bei Gegenwart von Antimonpentachlorid, nachdem ein trockner Chlorstrom ungefähr 2 Stunden in ein Gemisch von 35 Grm. Dinitrophenol und 15 Grm. $SbCl_5$ bei 120^0 eingeleitet war, war die Chlorirung eine vollständige. Das mittelst Lösen in verdünnten Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Säure gereinigte Produkt war reines, bei 110—111^0 schmelzendes Dinitrochlorphenol, welches in jeder Hinsicht mit dem durch Nitriren von Dichlorphenolparasulfosäure erhaltenen identisch war. Zum Vergleich wurden die Salze mit Baryum, Calcium und Magnesium dargestellt und ebenfalls identisch mit dem früher beschriebenen gefunden. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme Lösung dieses Körpers in überschüssigem Ammoniak und nachherigem Er-

---

1) Fortsetzung der früheren Abhandlung des Verf.'s (s. diese Zeitschr. N. F. 7, 516.).



kalten der vom Schwefel abfiltrirten Lösung schied sich ein tiefrothes Ammoniumsalz aus, welches nach dem Umkrystallisiren mit Essigsäure zersetzt wurde. Die so erhaltene Amidoverbindung bildete nach dem Umkrystallisiren mit heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle lange, schöne, messinggelbe Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $2(C_6H_2NH_2.NO_2.Cl.OH) + H_2O$ entspricht. Sie verlieren ihr Wasser bei 100° und schmelzen bei ungefähr 140°. Es ist dieses die Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz Faust (l. c.) beschreibt.

2. *Chlorirung von Orthonitrophenol.* In eine abgewogene Menge von unter Wasser geschmolzenem Orthonitrophenol wurde Chlor geleitet, bis die berechnete Gewichtszunahme eingetreten war. Das Produkt ist etwas schwierig zu reinigen. Am besten gelingt dies durch Ueberführung in das Ammoniumsalz und Krystallisiren desselben. Beim Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Säure schied sich das Chlornitrophenol in schönen, seideartigen weissen Nadeln, gewöhnlich zu Büscheln vereinigt, ab. Es war in heissem Wasser sehr beträchtlich löslich, schmolz unter Wasser sofort und in trocknem Zustande bei 109—110°. Der Verf. hält diese Verbindung für identisch mit dem von Faust (l. c.) beschriebenen Reduktionsprodukt des Dichlorphenols (vom Schmelzpunkt 111°). Nicht nur die freie Verbindung, sondern auch ihre Salze besassen die von Faust angegebenen Eigenschaften. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3.NO_2.ClOK + H_2O$ bildete braungelbe Büschel von leicht löslichen Nadeln, das *Baryumsalz,* $(C_6H_3NO_2ClO)_2Ba + 7H_2O$ dunkelgelbe, leicht lösliche Nadeln, das *Calciumsalz,* $(C_6H_3NO_2ClO)_2Ca + 4H_2O$, Büschel von canariengelben, seidenartigen Nadeln, die an trockener Luft rasch Wasser verlieren und in wasserfreiem Zustande orangegelb sind, das *Magnesiumsalz*, $(C_6H_3NO_2ClO)_2Mg + xH_2O$, krystallisirt in hellgelben, sehr leicht löslichen Nadeln.

Von Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wird das Orthonitrochlorphenol rasch in ein Dinitrochlorphenol von 110—111° Schmelzpunkt verwandelt, welches in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Dinitrophenol und Chlor entstehenden ist.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Diazonitrophenol aus Dinitrophenol entstehende Nitrochlorphenol scheint von allen bis jetzt bekannten gleich zusammengesetzten Verbindungen verschieden zu sein.

Versuche, durch Einwirkung von Salzsäure auf Pikraminsäurs ein Dinitrochlorphenol und umgekehrt durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrochlorphenol ein Amidodinitrophenol zu erhalten, ergaben nicht die gewünschten Resultate.

3. *Dichlorphenolsulfosäure aus Dichlorphenol.* Da nach den früheren Versuchen des Verf.'s, durch Chlorirung und nachherige Nitrirung der Phenolmetasulfosäure ein Nitrodichlorphenol (Schmelzp. 121°,5) entsteht, welches mit dem durch Nitrirung von Dichlorphenol (aus Phenol und Chlor) gebildeten identisch ist, hielt der Verf. es für

möglich, dass durch Umwandlung des Dichlorphenols in Sulfosäure eine mit der Dichlormetasulfosäure identische Säure entstehen würde. Um dieses zu prüfen, wurde Dichlorphenol mit rauchender Schwefelsäure behandelt und auf das trockene Kaliumsalz der so entstandenen Sulfosäure Salpetersäure von 1,36 im Ueberschuss ohne Abkühlung einwirken gelassen. Es entstand ein Nitroprodukt, welches ein orangegelbes Kaliumsalz lieferte, aus dem verdünnte Säuren ein reines Dinitrochlorphenol vom Schmelzpunkte 103° abschieden. Dieses scheint das einzige Produkt der Reaktion zu sein. Aus der Zusammensetzung des Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzes schliesst der Verf., dass diese Verbindung identisch mit dem Dinitropheol ist, welches Stenhouse durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhielt. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem bei 110—111° schmelzenden Dinitrochlorphenol und seine Salze enthalten auch dieselbe Anzahl von Krystallwasser-Molekülen wie die der letzteren Verbindung, aber sie sind tief orangegelb, während diejenigen der bei 110—111° schmelzenden Verbindung rein gelb sind. Der Verf. will in Kurzem die Salze der bei 103° schmelzenden Verbindung aus Dichlorphenol und aus Pikrinsäure beschreiben, ebenso das sich davon ableitende Amidonitrochlor- und Nitrochlorphenol. Die Amidonitrochlorverbindung krystallisirt in schönen, tief bronzegelben Nadeln.

Schliesslich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass aus seinen Versuchen im Zusammenhang mit denen von Faust folgt, dass in der Pikrinsäure unmöglich alle drei Nitrogruppen sich in benachbarter Stellung befinden können.

Ueber die Verbrennung des Kohlenstoffs durch den Sauerstoff.

Von Dumas.

(Compt. rend. 74, 130.)

Dubrunfaut hat die Behauptungen aufgestellt: 1) dass die Kohlensäure ohne Mitwirkung von Wasserdampf nicht vom Kohlenstoff zersetzt werde, 2) dass der Kohlenstoff bei Abwesenheit von Wasserdampf nicht vom Sauerstoff zersetzt werde, 3) dass in einem Cubikmeter für rein und trocken gehaltener Gase noch 5 Grm. Wasser, also 5 Milligrm. im Liter enthalten seien, 4) dass dieses Wasser in den für trocken gehaltenen Gasen in einem wissenschaftlich nicht definirbaren Zustande enthalten sei und keine wahrnehmbare Tension besitze. Der Verf. weist durch sehr scharfe Bestimmungen nach, dass diese Behauptungen durchaus unrichtig sind. Die am schwersten

zu verbrennende Kohle ist bekanntlich der Graphit. Natürlicher Graphit wurde gereinigt durch Schmelzen mit Kalihydrat, Waschen mit Wasser und siedender verdünnter Salzsäure. Dann wurde er zu kleinen Cylindern von 6—7 Cm. Länge und 1 Cm. Durchmesser geformt und diese noch bei Weissglühhitze mit trocknem Chlorgase (getrocknet durch Leiten durch eine Röhre, die mit frisch aufgekochter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthielt) 12 Stunden lang behandelt. Dann wurde das noch glühende Schiffchen mit dem Cylinder aus der Röhre herausgezogen und der Cylinder auf ein anderes zum Rothglühen erhitztes Platinschiffchen gelegt und in eine mit Hahn versehene Glasröhre gebracht. Diese wurde luftleer gepumpt und gewogen und dann das Platinschiffchen mit dem Graphit in die Porzellanröhre gebracht, wo die Verbrennung vorgenommen werden sollte. Das Sauerstoffgas wurde zuerst durch Kaliapparate geleitet und dann mittelst Schwefelsäure getrocknet. Zur Controlle passirte das für trocken gehaltene Gas schliesslich noch eine Röhre, die mit Schwefelsäure imprägnirte Bimsteinstücke enthielt. Wiewohl in langsamem Strom mehr als 50 Liter Sauerstoff in den Apparat geleitet wurden, nahm diese Röhre nicht im Geringsten an Gewicht zu. Der Sauerstoff war also trocken. Auf die Verbrennungsröhre folgte eine Röhre mit Kupferoxyd, um jede Spur von Kohlenoxyd in Kohlensäure zu verwandeln, dann folgte wieder eine Controlröhre B, die mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthielt, darauf die Kaliapparate zur Aufnahme der Kohlensäure. Die Controlröhre B nimmt in der Regel in Folge der hygroskopischen Beschaffenheit des Kupferoxyds und der Kautschukröhren etwas an Gewicht zu. Bei dem Versuche des Verf.'s betrug die Gewichtszunahme 7 Milligrm. Auf die Kaliapparate folgte eine Röhre mit festem Kalihydrat und eine mit Schwefelsäure, um das aus der Kalilauge fortgerissene Wasser zurückzuhalten und schliesslich wieder eine Controlröhre C mit Bimsteinstücken und Schwefelsäure. Diese Röhre nahm bei dem Versuch um 1 Milligrm. zu. Der austretende überschüssige Sauerstoff war demnach trocken. Die Resultate dieses Versuches waren:

Platinschiffchen mit Graphit vor der Verbrennung . .	9,688 Grm.
„ nach der Verbrennung, mit 0,2 Grm. weissem, aus Asbest (vom Filtriren des Graphits) bestehendem Rückstand	2,6245 „
Erhaltene Kohlensäure	25,873 „
Verbrannter Graphit	7,0635 „
Verbrauchter Sauerstoff	18,8095 „

Aller Kohlenstoff war verbrannt. Unter Berücksichtigung der während der Dauer des Versuchs beobachteten Temperatur und Druckverhältnisse waren in runder Zahl 13 Liter Kohlensäure entstanden, die 13 Liter Sauerstoff entsprechen. In diesen 13 Liter Sauerstoff müssten nach Dubrunfaut 65 Milligrm. Wasser gewesen sein und diese müssten durch Aenderung ihres Zustandes nach der Annahme von Dubrunfaut schliesslich von dem Kalihydrat zurück

gehalten sein und folglich von der Kohlensäure in Abzug gebracht werden. Aus den obigen Zahlen ergiebt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6,008, würde man aber die 63 Milligrm. in Abzug bringen, so wäre dasselbe = 6,031, eine Zahl, die mit allen Atomgewichtsbestimmungen unvereinbar ist.

Bei den obigen Versuchen wurde als Mittel zum Trocknen der Gase concentrirte und frisch aufgekochte Schwefelsäure angewandt, weil die früheren Versuche des Verf.'s, die durch die vorliegenden controllirt werden sollten, unter diesen Bedingungen ausgeführt waren. Wir erinnern bei dieser Gelegenheit nur daran

1) dass das Chlorcalcium ein ungenügendes und unvollständiges Mittel zum Trocknen ist,

2) dass geschmolzenes und mit Kalk vermischtes Kalihydrat eine poröse und sehr wirksame Substanz ist,

3) dass mit Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke immer befriedigende Resultate geben,

4) dass Phosphorsäure-Anhydrid das vollkommenste von allen Mitteln ist.

Aber es versteht sich von selbst, dass man die Masse und die Oberfläche des Entwässerungsmittels mit dem Volumen der Gase und der Menge des darin enthaltenen Wassers in Verhältniss setzen und der Gasstrom ein langsamer sein muss. — Der Verf. wagt die Frage, ob die so getrockneten Gase absolut trocken seien, nicht zu bejahen. Es giebt nichts Absolutes in der Natur, aber es steht fest, dass das Wasser weder durch die Wage, noch auf irgend eine andere Weise zu erkennen ist.

Ueber Isuretin, eine dem Harnstoff isomere Base.

Von W. Lossen und P. Schifferdecker.

Der Eine von uns hat bereits früher (diese Zeitschr. N. F. 4, 401.) mitgetheilt, dass Hydroxylamin und Blausäure sich direkt mit einander verbinden, dass die entstehende Verbindung aber nicht das cyanwasserstoffsaure Salz des Hydroxylamins, sondern eine mit diesem isomere Base ist. Selbstverständlich ist diese Base auch isomer mit dem Harnstoff, wir wollen sie deshalb *Isuretin* nennen.

Zur *Darstellung des Isuretins* wurde eine alkoholische Hydroxylaminlösung, erhalten durch Zerlegung des Hydroxylaminnitrats mit alkoholischer Kalilauge, mit der erforderlichen Menge starker Blausäure versetzt und nach 48stündigem Stehen bei etwa 40—50° eingedampft. Beim Erkalten der concentrirten Lösung schiesst das Isuretin in grossen Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren aus

mässig erwärmtem Weingeist zu reinigen sind. Aus ca. 190 Grm. Hydroxylaminnitrat wurden ca. 60 Grm. Isuretin erhalten, also die Hälfte der berechneten Menge. —

Das *Isuretin*, N_2CH_4O, krystallisirt beim Erkalten der warm gesättigten alkoholischen Lösung in Prismen, die häufig dem Harnstoff sehr ähnlich sehen; bei freiwilligem Verdunsten der Lösungen werden besser ausgebildete Krystalle erhalten, die keine Aehnlichkeit mit dem Harnstoff haben. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwierig in kaltem, leichter in warmem absolutem Alkohol, wenig in Aether, nicht in Benzol. Es reagirt stark alkalisch, schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 104—105° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen äusserst stürmisch. Seine Lösungen geben mit Kupfersulfat einen schmutziggrünen, mit Bleinitrat einen weissen, mit Quecksilberchlorid einen anfangs voluminösen und gelblich weissen, später dichter und dunkelgelb werdenden Niederschlag. Mit Silberlösung entsteht keine Fällung, beim Erwärmen wird aber reducirtes Silber ausgeschieden. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothbraune bis braune Färbung, die durch Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet.

Salzsaures Isuretin, $N_2CH_4O.HCl$, krystallisirt in äusserst leicht in Wasser löslichen, sehr zerfliesslichen rhombischen Tafeln, die schon bei etwa 60° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen, löst sich leicht in absolutem Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether als Krystallpulver gefällt. — *Schwefelsaures Isuretin*, $(N_2CH_4O)_2.SO_4H_2$, krystallisirt in sehr leicht löslichen Nadeln, wird aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Alkohol ausgefällt. — *Saures oxalsaures Isuretin*, $N_2CH_4O.C_2O_4H_2$. krystallisirt in flachen, stumpf zugespitzten Prismen, löst sich weniger leicht in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. — *Pikrinsaures Isuretin*, $N_2CH_4O.C_6H_3(NO_2)_3O$, krystallisirt in gelben Prismen, leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol löslich. — Alle Salze zersetzen sich in höherer Temperatur mehr oder weniger lebhaft. Bei Darstellung derselben muss jede Erwärmung der Lösungen vermieden werden, weil dadurch sehr leicht Zersetzung des Isuretins und Ammoniaksalzbildung eintritt. In concentrirter Salpetersäure löst das Isuretin sich leicht auf; die Lösung beginnt nach kurzer Zeit Gase und rothe salpetrige Dämpfe zu entwickeln, und wenn sie nicht allzu verdünnt ist, wird diese Zersetzung bald sehr stürmisch. Ebenso wirkt Salpetersäure auf die Isuretinsalze, doch muss bei diesen die Zersetzung manchmal durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden.

Zersetzung des Isuretins durch Hitze. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt das Isuretin sich sehr lebhaft. Permanente Gase werden dabei nur in geringen Mengen gebildet; es sublimirt sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt ein Rückstand, der hauptsächlich aus einer gelblichen, amorphen, in Wasser kaum löslichen Substanz besteht. Nachdem derselbe mit kaltem Wasser gewaschen war, wurde er mit viel Wasser ausgekocht; dasselbe löst geringe

Mengen auf, die sich beim Erkalten als amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher, im Verhältniss zu seinem Gewicht äusserst voluminöser Niederschlag wieder ausscheiden. Abfiltrirt und getrocknet schwindet dasselbe zu einer gelblichen amorphen, leicht zerreiblichen Masse zusammen. Diese hat, bei 110⁰ getrocknet, die Zusammensetzung des *Ammelid's,* $N_9C_6H_9O_3$, und stimmt auch sonst, soweit wir sie untersuchen konnten, im wesentlichen mit dessen Eigenschaften überein; sie ist löslich in Natronlauge, löslich in Salzsäure und aus der letzteren Lösung fällbar durch Kaliumcarbonat. Liebig sagt von dem Ammelid, dass es in Wasser unlöslich ist; unsere Verbindung ist wenigstens so schwer löslich, dass zur Auflösung von 1 Decigrm. ein bis zwei Liter kochendes Wasser erforderlich waren. — Auch der von dem kochendem Wasser nicht gelöste Rückstand hat wesentlich die Zusammensetzung des Ammelids, nur den Stickstoffgehalt fanden wir etwas zu hoch; wir haben noch nachgewiesen, dass dieser Rückstand bei längerem Kochen mit Salpetersäure Cyanursäure liefert.

Zersetzung des Isuretins durch heisses Wasser. Dampft man eine wässrige Isuretinlösung bei Wasserbadtemperatur ein, so wird die Base zersetzt. Es entwickelte sich Stickstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Aus der abgedampften Lösung scheiden sich verschiedene, schwerer oder leichter in Wasser oder Alkohol lösliche Körper aus. Bei der Quantität des Materials, welches wir bis jetzt verarbeiten konnten, waren wir noch nicht im Stande, die Natur jedes der entstehenden Produkte zu erkennen; jedoch wurden unter denselben zwei Verbindungen mit Bestimmtheit nachgewiesen, nämlich *Harnstoff* und *Biuret.* Beide Verbindungen wurden analysirt; der Harnstoff schmolz bei 127—128⁰, während nach Wöhler's Methode dargestellter Harnstoff unter ganz denselben Bedingungen den Schmelzpunkt 130⁰ zeigte; er gab mit Salpetersäure einen unter dem Mikroskop von salpetersaurem Harnstoff nicht zu unterscheidenden Niederschlag und beim Erhitzen Cyanursäure. Das Biuret krystallisirte in flachen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 110⁰ ausgetrieben wurde, gab mit alkalischer Kupferlösung die bekannte violettrothe Färbung, schmolz bei 186—187⁰ (uncorr.), zersetzte sich bei oder gleich über dieser Temperatur und lieferte bei weiterem Erhitzen Cyanursäure. A. W. Hofmann's Angaben über die Eigenschaften des Biurets (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 264.) lassen keinen Zweifel, dass unsere Verbindung Biuret ist. — Beim Eindampfen der wässerigen Isuretinlösung gehen mehrere Umsetzungen neben einander vor sich; es erscheint uns wenigstens nicht wahrscheinlich, dass die Bildung von Harnstoff und Biuret in direktem Zusammenhang steht mit der Stickstoff- und Kohlensäureentwickelung. Die Bildung des Harnstoffs erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass das Isuretin sich in Harnstoff verwandelt; möglich erscheint es auch, dass der Harnstoff aus zuerst gebildetem Biuret durch den Einfluss des gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen Ammoniaks entsteht, da

Finkh (Ann. Chem. Pharm. 124, 335.) nachgewiesen hat, dass Biuret bei Behandlung mit Barytwasser Harnstoff liefert.

Eine rationelle Formel des Isuretins wollen wir noch nicht aufstellen. Man kann die lebhafte Zersetzung desselben in höherer Temperatur, sowie die Fähigkeit, Eisenchlorid zu färben und Silberlösung zu reduciren, dahin deuten, dass das Isuretin noch ein Hydroxylaminderivat ist. Nimmt man dies an, so können die Strukturformeln

$C \begin{cases} NH \\ NH.OH \\ H \end{cases}$ und $C \begin{cases} NH \\ O-NH_2 \\ H \end{cases}$ wohl zumeist in Betracht kommen.

Heidelberg, 14. März 1872.

Notiz über das vierfach nitrirte Diphenyl. Von Sima M. Losanitsch. Löst man die schönen Nadeln des dinitrirten Diphenyls in der Kälte nochmals in rauchender Salpetersäure auf und versetzt die klare, rothbraungefärbte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Wasser, so fällt eine weissgelbe, völlig amorphe Masse nieder, welche in Wasser unlöslich ist. Diese Verbindung bildet sich sogleich aus dem Diphenyl, wenn man den Kohlenwasserstoff in einem erheblichen Ueberschusse einer Mischung gleicher Volume rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Flüssigkeit mit Wasser fällt. In Alkohol ist das so entstehende *vierfach nitrirte Diphenyl*, $C_{12}H_6(NO_2)_4$, etwas löslich, noch mehr in Aether, aber alle Versuche, sie aus diesen oder anderen Lösungsmitteln zu krystallisiren, sind vergeblich gewesen. Man erhält unter allen Umständen eine amorphe, zerreibliche Masse, welche bei 140° schmilzt. Mit Schwefelammonium sowohl als mit Zinn und Salzsäure entstehen Amidoverbindungen. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 404.)

Beitrag zur Geschichte des geschwefelten Harnstoffs. Von Andreas Azruni. Wird schwefelsaure Amidobenzoesäure in einer Schale auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers übergossen und die Flüssigkeit alsdann mit der äquivalenten Menge Sulfocyankalium (in Krystallen) versetzt, so erfolgt vollkommene Lösung, indem leichtlösliches Sulfocyanat der Amidobenzoesäure entsteht. Die auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachte Mischung wurde mit Alkohol ausgezogen, welcher das Sulfocyanat (mittelst der Eisenreaction alsbald nachweisbar) auflöste; diese Reinigung wurde wiederholt. Es vollzog sich bald die Umwandlung, daran erkenntlich, dass sich die trockene Verbindung kaum mehr in Alkohol löste. Auch in kaltem Wasser war sie schwer löslich geworden, aus siedendem Wasser dagegen konnte sie mit der allergrössten Leichtigkeit umkrystallisirt werden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren war der *Monoxybenzoylharnstoff*, $CS.NHC_7H_5O_2NH_2$, vollkommen rein; er stellte jetzt kleine harte Krystalle dar, von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Die Lösung in Wasser zeigte auf Zusatz einer Eisenchloridlösung, dass keine Spur eines Sulfocyanats mehr zugegen war. Der neue Harnstoff ist in der Kälte sowohl im Wasser als auch in Alkohol fast unlöslich; in der Siedehitze lösen ihn beide Lösungsmittel, Wasser zumal mit Leichtigkeit. Die Lösungen krystallisiren beim Erkalten. In Aether,

kalt sowohl als warm, ist er nur spurenweise löslich. In der heissen wässerigen Lösung entstehen durch Barium- und Calciumchlorid, durch Silber- und Bleinitrat weisse Niederschläge. Eisenchlorid bewirkt einen schönen braunrothen Niederschlag. Beim Erwärmen für sich spaltet sich aus dem Körper Schwefelwasserstoff ab, indem vermuthlich eine Verbindung $C_8H_6N_2O_2$, vielleicht die von Menschutkin (diese Ztschr. 1869. 52.) unter dem Namen *Oxybenzoylharnstoff* beschriebene, entsteht. Durch Silbernitrat und Bleinitrat in Gegenwart von Alkalien wird der Sulfoharnstoff unter Bildung von Schwefelmetall entschwefelt, ebenso durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd auch ohne Mithülfe von Alkalien. Wahrscheinlich entsteht in diesem Falle der sauerstoffhaltige Harnstoff der Oxybenzoesäure.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 406.)

Derivate des Tollylenchlorids. Von E. Grimaux. Beim Behandeln des Tollylenchlorids $C_6H_4\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$, welches der Verf. früher durch Einwirkung von Chlor auf Methyltoluol erzielte (s. diese Zeitschr. N. F. 6, 394), mit sehr conc. Lösung von Kalihydrat in Alkohol entsteht keine dem gechlorten Aethylen entsprechende Verbindung C_8H_7Cl sondern eine bei 250—252° siedende, chlorfreie, angenehm riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit, für welche die Analyse die Formel des *Monoäthyläthers des Tollylenalkohols* $C_8H_8\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$ ergab. Wird diese mit Chlorbenzoyl auf 150° erhitzt, so entsteht ein Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium aus einem hellgelben, dicken, stark aromatisch riechendem Oel besteht. Dieses Product ist nicht analysirt, aber da es mit alkoholischem Kali Benzoësäure giebt kann es kaum etwas anderes als der Benzoësäure-Aether des Aethyltollylenalkohols sein. — Bei der Destillation des Tollylenchlorids mit conc. wässriger Kalilauge findet eine ganz andere Reaction statt. Es bildet sich eine gelbe, amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, deren Schmelzpunct über 275° liegt und die das Aussehen und die Eigenschaften der bereits früher erwähnten Körper besitzt, welche bei der Einwirkung von Wasser bei 200° auf das Tollylenchlorid entstehen. Diese Körper scheinen Polymere des Anhydrids C_8H_8O zu sein.

Nitrotollylenchlorid $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$. Man erhält diese Verbindung durch Lösen des Tollylenchlorids in dem 5—6 fachen Gewicht rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es krystallisirt in keinen, glänzenden Blättern, die angenehm riechen, bei 45° schmelzen und leicht flüssig bleiben. Es ist leicht löslich in Aether und bleibt beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen zurück. Auch aus siedendem Alkohol scheidet es sich als ein dickes Oel ab; um es krystallisirt zu erhalten muss man es in Alkohol bei einer unterhalb seines Schmelzpunctes liegenden Temperatur lösen und die Lösung stark abkühlen oder bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen.

Ueber die Brennbarkeit der Kohle. Von Dubrunfaut. Als der Verf. die bekannten Versuche über die Bildung von Untersalpetersäure in einem Strom von atmosphärischer Luft durch Inductionsfunken wiederholte, erhielt er dies Gas in kleiner Menge, wenn die Luft getrocknet war, dagegen in grosser, wenn sie mit Wasserdampf gesättigt war. Dasselbe ist der Fall hinsichtlich der Bildung von Ammoniak, wenn man unter denselben Bendingungen ein Gemenge von Wasserstoff und Stickgas anwendet. — Zuckerkohle mit vollkommen trocknem Kupferoxyd gemischt verbrennt bei den Temperaturen, welche man bei organischen Analysen anwendet

nicht, dagegen leicht und vollständig unter denselben Verhältnissen in einem Strom überhitzter Wasserdämpfe oder feuchter Luft. Daraus zieht der Verf. den paradoxen Schluss, dass die Kohle überhaupt nur unter dem Einfluss von Wasser, welches sie in Wasserstoff und Kohlenoxyd zerlegt, verbrennen kann und dass bei der Verbrennung in reinem trocknem Sauerstoff, eben der Sauerstoff nicht rein und trocken gewesen sei und dass man die Gase rein und wasserfrei überhaupt noch nicht kenne (Compt. rend. 73,1395).

Notiz über Diäthylidenlactamidsäure. Von W. Heintz. Verf. hat bei Darstellung des Alanins nach Stecker's Methode die Bildung von Diäthylidenlactamidsäure beobachtet. Zufälliger Weise war bei dieser Darstellung zu dem Aldehydammoniak zuerst die Salzsäure und dann erst die Blausäure zugefügt worden, anstatt umgekehrt; es bleibt noch zu untersuchen, ob dieser Umstand die Bildung der Diäthylidenlactamidsäure erleichtert hat. Im Uebrigen wurde nach Strecker's Methode verfahren; nach Abscheidung des Chlors durch Bleihydrat und des Bleies durch Schwefelwasserstoff gelang es aber nicht, durch Verdunsten Alanin in Krystallen zu erhalten. Erst durch Alkoholzusatz schied sich etwas Alanin aus und nach Zusatz von Ammoniak zu der nochmals zum Syrup eingedampften Masse konnte durch erneuten Alkoholzusatz noch etwas gewonnen werden. Die Mutterlauge wurde nach Verjagung des Alkohols mit Baryumhydrat bis zur Austreibung des Ammoniaks gekocht, darauf das Baryum genau durch Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat mit Kupferoxyd gekocht. Die blaugrüne Lösung setzte beim Verdunsten blaue Körner von Diäthylidenlactamidsaurem Kupfer ab, die durch successives Waschen mit verdünntem und starkem Alkohol und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wird daraus die freie Säure erhalten. — Die *Diäthylidenlactamidsäure*, $NC_6H_{11}O_4$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in mikroscopischen Nadeln, löst sich leicht in Wasser, jedoch schwerer als Alanin und Diäthylenlactamidsäure, schwer in wässrigem, nicht in absolutem Alkohol; bei 100 bis 110° nimmt sie nicht an Gewicht ab. — Das *Diäthylidenlactamidsaure Kupfer*, $NC_6H_9O_4Cu + 3H_2O$, bildet undeutlich krystallische Körnchen, seltener quadratische Täfelchen, ist viel weniger dunkelblau als das Alaninkupfer, löst sich in Wasser nicht, ganz leicht, in Alkohol fast gar nicht, verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — Bei dem Versuch des Verf. waren neben Alanin und Diäthylidenlactamidsäure noch andere, einstweilen nicht näher untersuchte organische Verbindungen gebildet. (Ann. Chem Pharm. 160, 35.)

Untersuchungen über Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren. Von L. Henry. *Aetheroxalsäurechlorid* oder *Aethyloxy-Oxalylchlorid*, $Cl.OC.CO.OC_2H_5$. Man erhält diese Verbindung bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ätheroxalsaures Kalium, welches man trocken anwenden muss. Man übergiesst letzteres in einer kleinen Retorte, welche mit einem Kühler verbunden ist, mit $POCl_3$, von welchem man zweckmässig einen geringen Ueberschuss anwendet, weil das *ätheroxalsaure Kalium* fast immer oxalsaures Kalium enthält. Die Reaction ist energisch; man schüttelt von Zeit zu Zeit das Gemenge, welches vollständig trocken bleibt, um. Um das gebildete Produkt zu erhalten, erhitzt man die Retorte im Oelbad; der grösste Theil der Flüssigkeit destillirt von 125—140° über und nur am Ende steigt das Thermometer höher. Nach einigen Rectificationen ist die Verbindung genügend rein. Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, seine Dichte bei 16° ist 1,2160. Der Körper siedet bei gewöhnlichem Druck ohne Zer-

setzung bei 140°. Seine Dampfdichte ist 4,68 ber. 4,71. Der Körper raucht ziemlich stark an der Luft und verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste, krystallinische Masse von freier Oxalsäure. Er sinkt im Wasser unter, verschwindet aber, indem er sich in einigen Augenblicken zersetzt. Er giebt mit Alkohol *oxalsaures Aethyl*, mit Ammoniak *oxaminsaures Aethyl*, $C_2O_2.NH_2.OC_2H_5$, mit Anilin *phenyloxaminsaures Aethyl*, $C_2O_2.NH(C_6H_5).OC_2H_5$, welches eine feste krystallinische Verbindung ist.

(Dt. chem. Ges. Berlin 1871, 598.)

Ueber Propylenverbindungen. Von L. Henry. Die Einwirkung des Propylenoxyds auf Salpetersäure ist heftig; man fügt das Propylenoxyd in kleinen Mengen, nach und nach, zu rauchender, kühl gehaltener Salpetersäure, worin es sich auflöst. Giesst man die Flüssigkeit in Wasser, so scheidet sich das Propylendinitrin am Boden, in Form eines öligen, farblosen Körpers aus. Fügt man zur Salpetersäure Schwefelsäure, so scheidet sich das Produkt an der Oberfläche des Säuregemisches aus. Das *Propylendinitrin*, $C_3H_6(NO_3)_2$, ist ein dem Aethylendinitrin entsprechender Körper. *Amylenoxyd* vereinigt sich ebenfalls mit Salpetersäure und liefert Amylendinitrin.

Phosphorsäureanhydrid verwandelt Propylenmonochlorhydrin [1]) in ein Gemenge von Chlorallyl und gechlortem Propylen. Die beiden Propylenchlorobromüre $CH_3-CHCl-CH_2Br$ und $CH_3-CHBr-CH_2Cl$ sind in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften identisch. Verf. haben auch verschiedene Salze von Propylensulfosäuren dargestellt, so durch die Einwirkung von neutralem Kaliumsulfit auf Propylenmonochlorhydrin, durch die Verbindung von Allylalkohol mit Kaliumbisulfit. Alkoholisches Ammoniak reagirt auf Propylenmonochlorhydrin und erzeugt dabei Produkte, welche denjenigen analog sind, welche man mit Aethylenchlorhydrin erhält. Brom verbindet sich mit Propylenoxyd und Propylenmonochlorhydrin ohne HBr-Entwicklung. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 602.)

Ueber die Azoverbindungen des Resorcins. Von P. Weselsky. Die nächste Verbindung, von der sich zahlreiche andere ableiten, ist das Diazo-Resorcin, welches aus der Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine ätherische Lösung hervorgeht. Aus dem Diazo-Resorcin entsteht durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure in der Hitze das Tetraazo-Resorcin, und diesen beiden Stammverbindungen schliessen sich weiterhin die folgenden Abkömmlinge an.

1. Diazoverbindungen. Diazo-Resorcin. $C_{18}H_{12}N_2O_6$. Bildung: $\underbrace{3C_6H_6O_2}_{\text{Resorcin.}} + N_2O_3 = \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazo-Resorcin.}} + 3H_2O$. Braune körnige Krystalle, mit grünem Metallglanz, etwas leichter in Alkohol und Essigsäure löslich. Die Lösungen sind dunkel kirschroth. Alkalische Flüssigkeiten lösen Diazo-Resorcin sehr leicht mit prachtvollster blauvioletter Farbe.

Diazo-Resorufin. $C_{36}H_{18}N_4O_9$. Bildung: $\underbrace{2C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazo-Resorcin.}} - 3H_2O = \underbrace{C_{36}H_{18}N_4O_9}_{\text{Diazo-Resorufin.}}$. Produkt der Einwirkung concentrirter Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auf Diazo-Resorcin. Braunrothes Pulver, welches aus seiner

---

1) Durch die Einwirkung von H_2SO_4 auf Chlorallyl und Destillation mit H_2O dargestellt. Das Chlorallyl wurde aus Allylalkohol und HCl erhalten.

Lösung in concentrirter Salzsäure in Form kleiner, dunkelrother, glänzender Körner krystallisirt. In Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, von concentrirter Schwefesäure mit carmoisinrother Farbe gelöst, daraus durch Wasser flockig gefällt. Sehr leicht löslich in Alkalien zu carmoisinrother Flüssigkeit, die in der Verdünnung eine wundervolle zinnoberrothe Fluorescenz zeigt. — *Salzsaures Hydro-Diazo-Resorufin.* $[\underbrace{C_{36}H_{18}N_4O_9}_{\text{Diazo-Resorufin.}}.H_{12} + 3HCl]$. Diazo-Resorcin mit Zinn und Salzsäure erwärmt, giebt eine grünliche Lösung, aus welcher, wenn die Säure concentrirt angewendet worden war, schnell meergrüne, silberglänzende Blättchen herausfallen; verdünntere Lösungen liefern lichtgrüne Farben von derselben vorstehenden Zusammensetzung, welcher zufolge das Diazo-Resorcin Wasser verloren und Wasserstoff aufgenommen hat. Die neue Verbindung, ein Hydroprodukt des Diazo-Resorufins, hat basische Eigenschaften und erscheint als salzsaures Salz. Diazo-Resorufin mit Zinn und Salzsäure erwärmt liefert sie natürlich gleichfalls. Sie löst sich in siedendem Wasser mit smaragdgrüner Farbe und ist auch in Aether und Alkohol löslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle allmälig die Farbe und den Kupferglanz des sublimirten Indigos an. Erwärmt man sie in einem Luftstrom, so verlieren sie die Salzsäure vollständig, oxydiren sich und werden wieder zu rothem Diazo-Resorufin. Am schnellsten verwandeln sie oxydirende Mittel (Eisenchlorid, Chlorkalk, übermangansaures Kali) in das letztere zurück. Das Diazo-Resorufin besitzt die Fähigkeit sich mit seinem salzsauren Hydroderivat zu einer Doppelverbindung zu vereinigen. Diese letztere bildet sich schon beim blossen Erwärmen des Diazo-Resorufins mit einer wässrigen Lösung des salzsauren Hydro-Diazo-Resorufins. Aus der dadurch entstehenden tiefblauen Flüssigkeit krystallisirt die Verbindung in dunkel bouteillengrünen glänzenden Nadeln. Der Vorgang ist derselbe, wie bei der Bildung des Chinhydrons. — *Salzsaures Dehydro-Diazo-Resorcin.* $C_{18}H_{13}N_2Cl_3O_5 = \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazo-Resorcin.}} - H_2O + 3HCl$. Entsteht neben einer Acetylverbindung, wenn Diazo-Resorcin mit Acetylchlorid in verschlossenen Röhren bis auf 100° C. erwärmt wird. Gelbe mussivgoldähnliche Blättchen, in Alkohol mit strohgelber Farbe löslich, unlöslich in Wasser; in Alkalien mit prachtvollster Veilchenfarbe löslich. Verwandelt sich durch kalte Salpetersäure in einen ziegelrothen flockigen Körper. Durch warme Salpetersäure werden aus der letzten Verbindung purpurrothe Krystallblättchen erhalten, die sich in Alkohol und Aether sehr leicht mit einer überraschenden zinnoberrothen Fluorescenz lösen. Die Formeln dieser letzteren Verbindungen sind noch zu ermitteln. Beide sind ausgezeichnete Farbstoffe, und der erste hat noch das besondere, dass sich die Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung auch auf Seide übertragen lässt. — *Acetyl-Diazo-Resorcin.* Diese Verbindung war bisher nur in der Form eines bernstein- oder honiggelben Harzes zu erhalten. Schon ihr Vorhandensein aber beweist, dass das Diazo-Resorcin noch Hydroxylgruppen enthält.

II. *Tetraazoverbindungen. Salpetersaures Tetraazoresorcin.* $[C_{18}H_6N_4O_6 + 3NO_3.]$ Bildung: 1) $\underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazo-Resorcin.}} + N_2O_3 = \underbrace{C_{18}H_6N_4O_6}_{\text{Tetraazo-Resorcin.}} + 3H_2O$. 2) $\underbrace{C_{18}H_6N_4O_6}_{\text{Tetraazoresorcin.}} + 3N_2O_5 = \underbrace{[C_{18}H_6N_4O_6 + 3NO_3]}_{\text{salpetersaures Tetraazo-Resorcin.}} + 3NO_2$. Schön ausgebildete granatrothe Nadeln, von grossem Glanze und lebhaft metallischem Reflex. In Wasser und Aether, am leichtesten aber in Alkohol löslich; die Lösungen sind von reinster indigoblauer Farbe. *Salpetersaures Tetraazo-Resorufin.* $C_{36}H_6N_{14}O_{27}$. Bildung: 1) $\underbrace{C_{36}H_{18}N_4O_9}_{\text{Diazo-Resorufin.}} + 2N_2O_3 = \underbrace{C_{36}H_6N_8O_9}_{\text{Tetraazo-Resorufin.}} + 6H_2O$. 2) $\underbrace{C_{36}H_6N_8O_9}_{\text{Tetraazo-Resorufin.}} + 6N_2O_5 = \underbrace{[C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3]}_{\text{salpetersaures Tetraazo-Resorufin.}} + 6NO_2$. Die Verbindung enthält überdies

Krystallwasser. Sie besitzt das Aussehen des übermangansauren Kalis und ihre. Lösungen in Wasser, Aether und Alkohol sind auch so gefärbt, wie die dieses Salzes. Nach dem Trocknen, wobei das Krystallwasser entweicht, erscheint sie ziegelroth und glanzlos. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser, besonders leicht mit Alkalien, wobei dunkelbraune Lösungen entstehen, die auf Säurezusatz humusartige Flocken fallen lassen. *Salpetersaures Dihydro-Tetraazo-Resorufin.* $[\underbrace{C_{18}H_6N_4O_6.H_2 + 3NO_3.}]$ Erstes Produkt der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffes auf salpetersaures Tetraazo-Resorufin. Bildung: $\underbrace{C_{36}H_6N_{14}O_{27}}_{\text{salpeters. Tetraazo-Resorufin.}} + 3H_2O + 4H = 2\underbrace{C_{18}H_8N_7O_{15}}_{\text{salpeters. Dihydro-Tetraazo-Resorufin.}}$

Braunrothes Pulver, aus der kirschrothen alkoholischen Lösung in kleinen Nadeln krystallisirend. Geht mit verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in die Verbindung zurück, aus der sie entstanden ist. Wird von Alkalien ebenso zersetzt, wie diese. *Salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.* $\underbrace{C_{36}H_{13}N_{14}Cl_9O_9}$. Diese Verbindung ist das Endprodukt der Einwirkung des aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoffes auf alle die vorher beschriebenen Tetraazoverbindungen.

Ihre Beziehung zu dem salpetersauren Tetraazo-Resorufin ist folgende: $C_{36}H_6N_8O_9 + 6NO_3$ = salpetersaures Tetraazo-Resorufin, $C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH_2 + 9HCl$ = salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin. Farblose lange Nadeln; werden beim Liegen an der Luft rosenroth und ebenso färbt sich ihre bränliche wässrige Lösung. Die Verbindung lässt sich nur bei Gegenwart von viel Salzsäure ohne Zersetzung umkrystallisiren. Verdünnte Alkalien lösen sie mit ausserordentlich schöner blauer Farbe. Eine ammoniakalische Lösung wird, wenn man Luft durch sie saugt, braun, während sich grüne Krystalle mit cantharidenartigem Reflex reichlich in ihr bilden. *Hydroimido-Tetraazo-Resorufin.* $C_{36}H_{28}N_{14}O_9$. Die oben erwähnten cantharidengrünen Nadeln, die sich bei der Einwirkung von Luft auf eine ammoniakalische Lösung des salzsaúren Hydroamido-Tetraazo-Resorufins bilden, sind diese Verbindung, die zu der vorigen in folgendem Verhältniss steht. $C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH_2 + 9HCl$ und $C_{36}H_{22}N_8O_9 + 6NH$. Bei ihrer Bildung sind demnach die Amidogruppen in Imidogruppen verwandelt und die Salzsäure ganz ausgetreten. $\underbrace{C_{36}H_{43}N_{14}O_9Cl_9}_{\text{Salzsaures Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.}} + 3O = \underbrace{C_{36}H_{28}N_{14}O_9}_{\text{Hydroamido-Tetraazo-Resorufin.}} + 3H_2O + 9HCl$. Die

Analysen weisen übrigens noch die Anwesenheit von H_2O in der Verbindung nach, das sich beim Trocknen nicht leicht ohne theilweise Zersetzung der Verbindung entfernen lässt. Wasser löst die Verbindung nicht auf; concentrirte Salzsäure und verdünnte Salpetersäure mit weinrother Farbe. —

Mononitro-Resorcin. Diese durch Nitriren des Resorcins kaum herstellbare Verbindung bildet einen Hauptbestandtheil der braunrothen Lauge, die man erhält, wenn man die ätherischen Flüssigkeiten, aus denen sich das Diazo-Resorcin abgeschieden hatte, durch Destillation vom Aether befreit. Dasselbe krystallisirt in strohgelben, äusserst dünnen haarförmigen, sehr langen, zu knolligen Drusen verwachsenen Fäden, und giebt *Drei* Reihen von Salzen (citronengelbe, goldgelbe und dunkelorangerothe Krystalle). Ferner liefert es ein prächtig krystallisirendes salzsaures Monoamidoresorcin.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 613.)

Ueber Thihydrobenzoesäure. Von L. Ador. Bei der Reinigung einer grösseren Menge Isophtalsäure, die nach V. Meyer's Verfahren erhalten wurde durch Zusammenschmelzen gleicher Theile von ameisensaurem Natrium und sulfobenzoesaurem Kalium, bemerkte Verf. ein in Wasser sehr schwer lösliches Bariumsalz; die nähere Untersuchung dessel-

ben ergab *Thihydrobenzoesäure*, $C_6H_4.SH.COOH$, die offenbar durch den vom ameisensaurem Natrium entwickelten Wasserstoff entstanden war: $C_6H_4.SO_3H.COOH + 6H = 3H_2O + C_6H_4.SH.COOH$. Um die Säure zu gewinnen, werden gleiche Theile von Natriumformiat und sulfobenzoesaurem Kalium in einer Porzellanschale geschmolzen, bis die Schmelze dunkelbraun erscheint; schon der Geruch dabei zeigt die Bildung schwefelhaltiger Körper an; nach dem Erkalten löst man in Wasser und säuert mit Chlorwasserstoffsäure an; es scheiden sich mehr oder weniger stark gefärbte Flocken aus und die Säure wird rein weiss erhalten, indem man deren Ammonsalz mit Thierkohle behandelt. Die rückgebildete Benzoesäure wird durch längeres Kochen mit Wasser verflüchtigt, dann das Bariumsalz dargestellt und dasselbe in viel Wasser gelöst; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich das Bariumsalz der Thihydrobenzoesäure zuerst aus in Flocken, während isophtalsaures Barium in Lösung bleibt und nachher daraus in Nadeln krystallisirt. Man erhält die Thihydrobenzoesäure aus Alkohol umkrystalsirt in mikroskopischen Nadeln; sie ist identisch mit der Thihydrobenzoesäure von Hübner und Upmann, die diese durch Behandeln von sulfobenzoesaurem Chlorid, $C_6H_4.SO_2Cl.COCl$, mit Wasserstoff erhielt.

Das Eisensalz, dargestellt durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Eisenchlorid ist ein gelbgrüner krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz ist ein amorpher weisser Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schüttelt man in Wasser vertheilte Thihydrobenzoesäure mit zwei Aequivalenten Brom, so verschwindet dessen Farbe fast augenblicklich, wie Hübner es schon angegeben hat. Der Aethyläther der Thihydrobenzoesäure ist ein Syrup, der bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht krystallisirte, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Eine Quecksilberverbindung wie die Mercaptide giebt er nicht; weder durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilber, noch durch Eindampfen der Lösung mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung konnte eine solche dargestellt werden. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 622.)

Ueber Bichloräther. Von Abeljans. Beim Zusammenbringen von Bichloräther mit sehr concentrirter Kalilauge tritt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung heftige Reaction ein; die Masse kommt zum lebhaften Sieden und es muss daher unter Anwendung des Rückflusskühlers gearbeitet werden. Nach Beendigung der Einwirkung ist viel Chlorkalium abgeschieden und die Reactionsmasse stark gebräunt. Bei nachheriger Destillation geht ein Theil der Flüssigkeit unter 100° (schon bei 60° beginnend) klar über, der Rest folgt bei höheren Temperaturen und theilt sich in zwei Schichten: Wasser und schweres Oel. Letzteres destillirt nach dem Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils zwischen 150—175°. Durch wiederholtes Fractioniren lassen sich daraus zwei verschiedene Körper abscheiden, von denen der eine bei 151—155° übergeht und nach der Formel $C_4H_9ClO_2$ zusammengesetzt ist, während dem andern bei 163—165° siedenden Körper die Formel $C_8H_{16}Cl_2O_3$ zukommt. Letzterer ist offenbar identisch mit dem von O. Jacobsen mittlerweile beschriebenen Condensationsproducte zweier Molecüle des Oxylchloräthers, während dem ersteren die Formel des Oxylchloräthers zukommt. Für Monochloraldehydalkoholat giebt Jacobsen den Siedepunkt 95—96° an; bei der Untersuchung der unter 100° übergehenden Destillate beobachtete Verf. folgendes: Dieselben riechen stechend aldehydartig und brennen mit grüngesäumter Flamme. Bei der Fractionirung geht unter 79° nur äusserst wenig über, ein grosser Theil zwischen 79—85°, grösstentheils Alkohol, der durch öftere Rectification über gebranntem Kalk rein erhalten wurde und mit Jodwasserstoff Jodäthyl lieferte. Die bei höherer Temperatur übergehenden Antheile, ebenfalls noch reich an Alkohol, schieden bei Wasserzusatz ein Oel ab, welches nach dem Trocknen bei wiederholten Destillationen bei immer steigender Temperatur siedete, end-

lich fast volständig bei über 160° überging und zuletzt aus $C_8H_{16}Cl_2O_3$ bestand.

Nach dem Erscheinen von Jacobsen's Mittheilung versuchte Verf. auf's Neue, mit neuen Mengen Bichloräther arbeitend, bei 95—96° das Chloraldehydalkoholat abzuscheiden, erhielt aber nie ein Destillat von diesem Siedepunkte, sondern nach oft wiederholter Fractionirung Alkohol, Wasser und $C_8H_{16}Cl_2O_3$. Verf. wiederholte darauf die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser bei 115—120° bis zur vollständigen Lösung des ersteren. Neben kleinen Mengen hochsiedender Producte, Alkohol und den früher erwähnten Aldehyden konnte er nur das Chloraldehydalkoholat Jacobsen's in kleinen Mengen erhalten, beobachtete indessen constante Abnahme desselben bei öfterer Rectification unter Uebergang in $C_8H_{16}Cl_2O_3$. Auch die Frage der Entstehung von Essigsäure bei Zersetzung des Bichloräthers durch Alkali hat Verf., da er zu der vorhergehenden Zersetzung mehr als 600 Grm. Bichloräther verwendete, wieder geprüft, indessen keine Spur derselben gefunden. Bei dem Chlorkalium befinden sich nur braune Schmieren, ähnlich den Umsetzungsproducten der Aldehyde durch freies Alkali und Glycolsäuresalz. Die Zersetzung des Bichloräthers durch concentrirte Alkalilösung erfolgt augenscheinlich in folgender Weise: Ia. $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5 + KOH = KCl + CH_2Cl.CH.OH.OC_2H_5$, letzteres wird theilweise durch Alkali zerlegt und dabei Alkohol und Chloraldehyd gebildet: Ib. $CH_2Cl.CH.OH.OC_2H_5 = CH_2Cl.CHO + C_2H_5.OH$, der durch Alkali verharzt wird unter theilweisem Uebergang in Glycolat. Der grösste Theil des αOxychloräthers dagegen liefert, sobald Lösungen der Alkalien in wenig Wasser zur Einwirkung kommen, Wasser und das Condensationsproduct: Ic. $2CH_2Cl.CH.OH.OC_2H_5 = H_2O + (CH_2Cl.CH.OC_2H_5)O$. Nur eine kleine Menge entgeht dieser Zersetzung; sie ist in den unter 100° übergehenden Destillaten vorhanden, erleidet aber die gleiche Umwandlung, wenn sie nach dem Trocknen öfters rectificirt wird, vollständig. Neben diesen Umsetzungen, in welchem Chloraldehydalkoholat oder αOxychloräther als erstes Product entsteht, läuft aber eine zweite Umsetzung her, welche ein diesem *isomeres* Product, den bei 153° siedenden *βOxychloräther* liefert.

II. $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5 + KOH = CH_2(OH).CHCl.OC_2H_5 + KCl$, welches einer hydrolytischen Condensation nicht fähig ist. Phosphorpentachlorid und ganz reiner Bichloräther geben auch ohne jede Anwendung äusserer Wärme eine sehr starke Umsetzung, während neuerer Zeit wieder Jacobsen die entgegengesetzte Angabe Liebens wiederholte.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 622.)

Bestimmung von Natriumhydrat neben Natriumcarbonat. Von Tuchschmid. Es gründet sich dieses Verfahren darauf, dass eine Lösung, welche neben Kaliumhydrat noch Natriumhydrat enthält, das gelbe Curcumapapier gelbroth färbt; versetzt man die Flüssigkeit mit einer Säure, so schlägt die erwähnte Farbe in Carmoisinroth um, sobald die letzte Spur von Natriumhydrat entfernt ist, das Natriumcarbonat kann nachher nach der gewöhnlichen Titrirmethode bestimmt werden. Ist viel Natriumhydrat neben kohlensaurem Natrium vorhanden, so nimmt man von Zeit zu Zeit aus der mit Normalsäure titrirten Flüssigkeit einen Tropfen auf ein trocknes Curcumapapier und bestimmt genau den Punkt, wo sich der Kern und der Ring des Tropfens gleichmässig carmoisinroth färben. Man kann mit Hülfe dieser Methode das Natriumhydrat neben kohlensaurem Natrium bis auf 0,5 Proc. in kürzester Zeit bestimmen; sie möchte sich daher mit Vortheil in Sodafabriken verwerthen lassen. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 625.)

Ueber Eisensäure. Von J. de Mollins. Das Kaliumferrat, wie es nach verschiedenen Methoden gewonnen wird, eignet sich wegen seiner grossen Zersetzbarkeit nicht zur Analyse, da nicht einmal die Bestimmung der relativen Mengen von Eisenoxyd und abspaltbaren Sauerstoffs — werde sie nach irgend welcher Methode vorgenommen — genügend übereinstimmende Resultate liefert. Es wurde deshalb zu dem unlöslichen und sehr beständigen Bariumferrat gegriffen, dass sich aus Kaliumferratlösung leicht durch Fällung mit Chlorbarium erhalten lässt. Die nächstliegenden Methoden zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen Eisenoxyd und freiwerdendem Sauerstoff waren Messungen des letzteren durch den Verbrauch an Normaloxalsäure oder Ferrosalzen bei der Reduktion der Eisensäure zu Ferridsalz in saurer Lösung. Alle dahin zielenden Versuche schlugen jedoch fehl, weil die Zersetzung der Eisensäure durch Mineralsäuren so ausserordentlich schnell stattfindet, dass selbst bei einem sehr starken Ueberschuss von Oxalsäure sich mit der entstehenden Kohlensäure stets Sauerstoff entwickelt und auch bei Anwendung von Ferrosalzen ausnahmslos entweicht. Gute Resultate ergab dagegen folgende jodometrische Methode. In einem hermetisch verschliessbarem Gefäss befindet sich Bariumferrat mit einem starken Ueberschuss von Jodkaliumlösung übergossen und eine zur Zersetzung des Jodkaliums bei weitem nicht zureichende Menge Salzsäure hinzugefügt. Der verschlossene Kolben bleibt nun sich selbst überlassen bis zur völligen Lösung des Salzes. Hierauf wird Salzsäure im Ueberschuss zugegeben und bei absolutem Verschluss etwa eine Stunde lang bei 50—60° digerirt. Nach dem Erkalten wird dem Kolbeninhalte etwas Stärkekleister zugegeben und mit Zehntelnormal-Natriumhyposulfit die gesammte freie Jodmenge bestimmt. Ist die Eisensäure der Chromsäure und Mangansäure analog zusammengesetzt, so muss die Umwandlung nach der Gleichung: $2BaFeO_4 + 8KJ + 16HCl = 2BaCl_2 + 8KCl + Fe_2Cl_4 + 8H_2O + 8J$ verlaufen sein und von dieser Jodmenge mussten drei Viertel durch den bei der Reduktion der Eisensäure zu Eisenoxyd abgegebenen Sauerstoff, ein Viertel durch die Umwandlung von Ferridsalz in Ferrosalz geliefert sein. Die unter letzterer Annahme berechnete Eisenoxydmenge wurde nun mit der aus der Lösung wirklich abgeschiedenen verglichen und folgende Resultate erhalten:

Eisenoxyd				
	berechnet	0,03134;	0,0271;	0,03998,
	gefunden	0,0337;	0,0267;	0,0397,

so dass aus diesen Bestimmungen die Formel des Eisensäureanhydrids sich in der That zu FeO_3 ergiebt. Mit demselben Resultat wurde durch Zersetzung von Bariumferrat durch Salpetersäure, Messung des entwickelten Sauerstoffs und Bestimmung des entstandenen Eisenoxyds die Zusammensetzung der Eisensäure ermittelt. Durch Umrechnung des Sauerstoffvolums auf Gewicht stellte sich zwischen letzterem und dem Eisenoxydgewicht das Verhältniss 1 : 3,304, während der Gleichung: $2BaFeO_4 = 2BaO + Fe_2O_3 + O_3$ das Verhältniss Sauerstoffgewicht: Eisenoxydgewicht = 1 : 33 entspricht.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 626.)

Brom und Muconsäure. Von Ador. Ein neues Bromadditionsprodukt der Muconsäure erhielt Verf. in der *Chlormuconsäure*. Die Ausbeute an letzterer bei Behandlung von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid wird nicht unbeträchtlich gesteigert, wenn man von vornherein etwas Phosphoroxychlorid hinzusetzt. Die Muconsäure nimmt beim Schütteln mit wässrigem Brom ausserordentlich leicht zwei Atome des letzteen auf und liefert die Säure $C_6H_6Br_2O_4$, welche mit der Dibromadipinsäure von Gal und Gay-Lussac nur isomer, nicht identisch ist. Sie schmilzt unter Zersetzung erst bei 205°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in opaken Krystallen ohne genau bestimmbare Formen anschiesst. Wird sie mit Wasser zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, so entsteht eine neue, noch bromhaltige Säure, welche in

langen feinen, bei 180° noch nicht schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei sehr langem Erhitzen mit Wasser tritt alles Brom aus und man erhält eine ausserordentlich leicht lösliche organische Säure, möglicherweise eine Adipinweinsäure. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 627.)

Ueber die complexe Natur des Cathartins. Von E. Bourgoin. Der Verf. findet, dass das von Lassaigne und Feneulle aus den Sennesblättern isolirte Cathartin keine einfache Substanz, sondern ein Gemenge ist von Chrysophansäure, einem rechts ablenkenden Zucker und einer neuen Substanz, welche er als *Chrysophanin* bezeichnet. Die Chrysophansäure wurde aus dem nach den Angaben von Lassaigne und Feneulle bereiteten Cathartin durch Aether ausgezogen. Der Rückstand von dieser Behandlung gab mit Wasser eine klare, wenn auch stark gefärbte Lösung, die einen gährungsfähigen, die Fehling'sche Lösung reducirenden, rechts ablenkenden Zucker, den man durch Fällung der Lösung mit basisch-essigsaurem Blei und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff isoliren kann. Zur Darstellung des Chrysophanins zerstört man den Zucker in der Lösung durch Gährung oder besser man fällt mit basisch-essigsaurem Blei und zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Um diesen Körper direkt aus den Sennesblättern darzustellen, wird ein sehr concentrirter Auszug derselben durch Alkohol von schleimigen Substanzen befreit, dann die klare Lösung mit neutralem essigsaurem Blei gefällt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, dann zur Syrupconsistenz verdunstet und den Rückstand mit Alkohol von 90° behandelt. Das darin Unlösliche, welches das Chrysophanin enthält, wird mit einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit starkem Alkohol gefällt. Die letztere Operation wird so lange wiederholt, bis der Alkohol ungefärbt bleibt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist das Chrysophanin rein und weiss. Die Eigenschaften will der Verf. später beschreiben. Zum Schluss bemerkt der Verf., dass er sich überzeugt habe, dass in dem sogenannten Cathartin keine Spur von der von Dragendorff und Kubly (diese Ztschr. N. F. 2, 411.) als *Cathartinsäure* beschriebenen Substanz enthalten sei.

(Compt. rend. 73, 1449.)

Ueber die Zersetzung einiger Bisulfite. Von C. Saint-Pierre. Der Verf. hat früher gefunden, dass das saure schwefligsaure Kalium in Lösung in verschlossenen Gefässen sich in Schwefel, Schwefelsäure und eine oder mehrere Thionsäuren zersetzt (diese Zeitschr. N. F. 2, 195. u. 7, —0.) Um zu erfahren, ob das Molecül der freien schwefligen Säure eine ähnliche Zersetzung erleide, hat der Verf. 2 Röhren, welche das wasserfreie flüssige Anhydrid und zwei andere, welche eine concentrirte wässrige Lösung enthielten, länger als einen Monat im Wasserbade erhitzt und dann drei Jahre sich selbst überlassen. Es fand weder Abscheidung von Schwefel, noch eine Spur von Zersetzung statt.[1]) — Eine Lösung von saurem schwefligsaurem Blei hatte sich, nachdem sie etwas länger als ein Jahr bei gewöhnlicher Temperatur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt worden war, vollständig zersetzt, alles Blei war als schwefelsaures Salz zugleich mit etwas Schwefel gefällt, die Lösung enthielt freie Schwefelsäure und eine andere Säure, die mit Kupfervitriollösung in der Wärme einen Niederschlag gab. — Aus einer Lösung von saurem schwefligsaurem Baryum in zuge-

---

1) Dass bei höherer Temperatur Zersetzung in Schwefel und Schwefelsäure stattfindet, ist übrigens bekannt und schon von Priestley beobachtet (s. Geitner Ann. Chem. Pharm. 124, 128 u. 129, 350. F.



schmolzenen Röhren wurde schon nach 10—12 stündigem Erhitzen im Wasserbade alles Baryum als schwefelsaures Salz gefällt. Die Lösung enthielt noch schweflige Säure und ausserdem Schwefelsäure und eine Säure, welche Quecksilber- und Silbersalze schwarz fällte. (Compt. rend. 74, 52.)

Ueber die chemischen Effecte, welche durch die Wirkung der Wärme bei electrischen Entladungen erzeugt werden. Von Becquerel. Um die höchsten Temperaturen und die stärksten Reduktionswirkungen zu erzielen, benutzt der Verf. als positive Electrode ein kleines kreisförmiges, etwas concaves Platinblech von ungefähr 1 Cm. Oberfläche, welches zur Aufnahme der Substanz bestimmt ist, als negative Electrode zugespitzten Platindraht von 1—2 Mm. Durchmesser, welcher mit der Substanz in Berührung gebracht wird. Die electrische Wirkung wird verstärkt 1) dadurch, dass man das als Schälchen dienende Platinblech zum Rothglühen erhitzt und 2) dadurch, dass man der Substanz Kohlenstoff als sehr feines Pulver zusetzt, welcher durch Verbrennung gleichfalls Wärme erzeugt. Zur Erzeugung der Electricität dient ein Inductionsapparat, welcher wenigstens auf 2—3 Cm. Entfernung Funken erzeugt. Um bei Reduktionen das Platinschälchen vor der Einwirkung leicht schmelzbarer Metalle zu schützen, bedeckt man es mit Kohlenstaub. Der Platindraht wird niemals angegriffen, weil die geschmolzenen Kügelchen den sphäroïdalen Zustand annehmen. Man erhält so die Kieselsäure, die Thonerde und andere Erden in geschmolzenen Körnern von perlmutterglänzendem Ansehen, die zuweilen krystallinisch sind. Sowohl die Kieselsäure, wie die Thonerde wurden so in mikroskopischen Krystallen erhalten. Compt. rend. 74, 83.)

Wirkung der Wärme auf die Oxychloride des Siliciums. Von L. Troost und P. Hautefeuille. Jedesmal, wenn man die Oxychloride des Siliciums (diese Zeitschr. N. F. 7, 331.) destillirt, bilden sich gegen Ende der Operation in Folge einer beginnenden Zersetzung dicke Dämpfe. Diese treten schon, wenngleich nur in geringer Menge bei etwas über 440° auf und nehmen sehr zu bei Dunkel-Rothgluht. Um diese Zersetzung zu studiren, leiteten die Verf. den Dampf durch eine mit Porzellanstücken gefüllte, in dem Gasverbrennungsofen erhitzte Röhre. Man erhält analoge Resultate, gleichgültig welches Oxychlorid angewendet wird. Zu den nachfolgenden Versuchen diente das Chlorid Si_2OCl_6. Die Dämpfe, nachdem sie die glühende Röhre passirt hatten, wurden mit Hülfe einer Kältemischung verdichtet. So wurde eine Flüssigkeit erhalten, deren Gewicht dem des angewandten Oxychlorids gleich war. Es hatte sich weder Sauerstoff noch Chlor entwickelt, aber während das ursprüngliche Oxychlorid vollständig bei 136—139° überging, begann das Produkt schon bei 59° zu sieden. Bei dieser Temperatur ging Chlorsilicium über, dann folgte eine gewisse Menge des unzersetzten Oxychlorids und dann nach einander alle die verschiedenen Oxychloride, welche die Verf. in ihrer früheren Arbeit erwähnt haben. Das quantitative Verhältniss dieser verschiedenen Körper in dem Rohprodukte variirt mit der Temperatur und der Schnelligkeit, mit welcher die Dämpfe die Röhre durchstreichen. Diese Reactionen finden bei einer Temperatur statt, bei welcher der Sauerstoff noch nicht merklich das Chlor in Chlorsilicium deplacirt und dass die Verf. früher alle diese Oxychloride erhielten, hat seine Ursache offenbar in dieser secundären Zersetzung der durch Einwirkung von Sauerstoff auf das Chlorsilicium direkt erzeugten Oxychloride. (Compt. rend. 74, 111.)

Ueber die Reaction zwischen Schwefel und Wasserdampf, über die Synthese des Schwefelwasserstoffs und über die Bereitung von reinem Zink durch Electrolyse. Von V. Meyers. 1. Mulder glaubt

durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel bei hoher Temperatur Pentathionsäure erhalten zu haben. Der Verf. hat Wasserdampf durch eine Röhre streichen lassen, in welcher Schwefel siedete. Der Dampf wurde in einem abgekühlten Ballon condensirt. So wurde eine sehr schwach saure Lösung erhalten, in welcher ein Niederschlag von Schwefel war, der durch Schütteln mit Bleiweiss entfernt wurde· Die Lösung verhielt sich nicht wie eine Lösung von Pentathionsäure, denn sie zersetzte sich beim Erhitzen auf 30° in schweflige Säure und Schwefel, gab mit einem Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag und mit Kupfervitriollösung nach kurzem Erwärmen einen Niederschlag von Schwefelkupfer Die Flüssigkeit konnte auf keine Weise, selbst nicht im Vacuum concentrirt werden. Zum Glück erhielt der Verf. zuweilen bei seinen Versuchen aber eine concentrirte Lösung und diese verhielt sich wie eine Lösung von unterschwefliger Säure, von der bereits H. Rose und Flückiger nachgewiesen haben, dass sie in sehr verdünnter Lösung existiren kann. Mit Hülfe von Jodlösung konnte der Verf. direkt nachweisen, dass die Lösung unterschweflige Säure enthielt, denn Jodlösung wird nur durch schweflige Säure und unterschweflige Säure, aber nicht durch Tri-, Tetra- und Pentathionsäure entfärbt. Die Reaktion zwischen Schwefel und Wasser kann deshalb durch die Gleichung

$$3H_2O + 4S = H_2S_2O_3 + 2H_2S$$

ausgedrückt werden. Die Lösung gab nach länger als einem Jahre noch unverändert die charakteristischen Reaktionen mit Metallsalzen.

2. Nach früheren Versuchen des Verf.'s (Ann. Chem. Pharm. 159, 124., diese Zeitschr. N. F. 7, 448.) zersetzt sich der Schwefelwasserstoff bei ungefähr 400°. Daraus folgt, dass die Synthese desselben bei der Siedetemperatur des Schwefels unmöglich ist. Indessen haben Corenwinder, Cossa, Merz und Weith die Synthese auf diese Weise ausgeführt. Da möglicher Weise der Wasserstoff bei diesen Versuchen nicht völlig rein und namentlich nicht frei von Kohlenwasserstoffen gewesen ist, wiederholte der Verf. den Versuch. Der Wasserstoff wurde zuerst durch Bleisalzlösungen, Kalilauge, salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid, dann durch eine rothglühende, mit kleinen Stücken Porzellan gefüllte Porzellanröhre und schliesslich über Chlorcalcium und Phosphorsäure-Anhydrid geleitet. Beim Durchleiten dieses Gases durch die Röhre mit siedendem Schwefel entstanden Spuren von Schwefelwasserstoff. Der Verf. versuchte darauf mit Hilfe einer Batterie von 30 Bunsen'schen Bechern electrolytischen Wasserstoff in hinreichender Menge zu dem Versuche zu erhalten, aber ohne Erfolg, denn damit der Versuch sicher sei, bedarf es eines raschen Gasstromes.

3. Reiner Wasserstoff in reichlicher Menge lässt sich nur mittelst reinen Zinks darstellen. Die Darstellung von absolut reinem Zink auf gewöhnlichem Wege ist indess eine schwierige und langwierige Arbeit. Sehr leicht gelingt dieses aber durch Electrolyse, wenn man in eine ammoniakalische Lösung von Zinkvitriol als positive Electrode ein Zinkblech und als negative einen Kupferdraht in Form eines T eintaucht. Der Strom von 2 Bunsen'schen Elementen bewirkt dann, dass sich an den Enden des T ein Baum von Zinkkrystallen bildet. Diese Krystalle werden mit einer Zange fortgenommen und mit verdünntem Ammoniak gewaschen.

(Compt. rend. 74, 195.)

Chemische Untersuchung über einen complexen Alaun aus Thermen der Solfatara von Puzzoli. Von S. de Luca. Durch freiwilliges Verdunstenlassen dieses Wassers erhielt der Verf. einen Alaun, welcher im Wesentlichen Aluminium-Ammoniak-Alaun war, aber ausserdem 0,97 Proc. FeO, 1,10 Proc. Fe_2O_3, 0,65 Proc. CaO, 0,30 Proc. MgO und 0,17 Proc. K_2O enthielt. (Compt. rend. 74, 123.)

Zur Struktur der Dibromtoluole.

Von E. Wroblevsky.

In dieser Zeitschrift (7, 209.) sprach ich die Ansicht aus, dass wenn die NH_2-Gruppe aus den Dibromtoluidin entfernt wird, man ein Dibromtoluol von der Struktur 1,2,6 erhält, da das erste Atom Brom sich an der Orthostelle befindet. Gegenwärtig habe ich Gelegenheit, diese Ansicht durch den Versuch zu bestätigen.

Für das aus dibromirten Paratoluidin erhaltene Bibromtoluol sind drei Strukturformeln möglich 1,2,3, 1,2,5 und 1,2,6, da das erste Brom die Orthostelle einnimmt, wie ich früher bewiesen habe.

Aus dem Orthobrommetatoluidin bereitete ich mittelst des Perbromides o-m.Dibromtoluol, das entweder 1,2,3 oder 1,2,5 sein muss. Neuerdings erhielt ich ein anderes Orthometabromtoluol aus dem Metabromorthotoluidin durch das Perbromid.

In dieser Zeitschrift (7, 271.) theilte ich mit, dass beim Bromiren des Orthotoluidins beide Bromatome die Metastellen einnehmen.

Indem ich mit 2 Atomen Brom auf Orthoacettoluid einwirkte, erhielt ich Metabrom-orthoacettoluid,[1]) welches bei der Behandlung mit Aetzkali Bromtoluidin giebt.

Metabromorthotoluidin, $C_7H_6Br_mNH^2{}_o$, ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit, deren Geruch sehr dem Toluidin ähnlich ist.

Das *Salpetersalz* krystallisirt in kleinen, wenig löslichen, prismàtischen röthlichen Krystallen. Wenn man dieses Salz nach Griess in die Diazoverbindung verwandelt und mit absolutem Alkohol zersetzt, so erhält man Bibromtoluol.

Das *Dibromtoluol*, $C_7H_6Br_oBr_m$, krystallisirt in Nadeln, die bei 42,5° schmelzen und bei 249° sieden. Es ist identisch mit dem Dibromtoluol, welches durch Entfernung der Amidogruppe aus dem dibromirten Metatoluidin erhalten ist. Folglich ist es isomer mit Ortho-Meta aus Orthobrommetatoluidin. Da die Formeln 1,2,3 und 1,2,5 zweien isomeren Verbindungen entsprechen, so bleibt für das Dibromtoluol aus dibromirten Paratoluidin nur die einzig mögliche Form 1,2,6.

Metabromtoluol. Wurde aus dem Metabromtoluidin nach der Griess'schen Methode erhalten. Die Verwandlung des Metatoluidins in Diazotoluidin muss in kleinen Mengen vorgenommen werden, da eine sehr heftige Reaktion stattfindet. Das flüssige Perbromid giebt bei der Zerlegung mit Alkohol Metabromtoluol. Die Ausbeute ist sehr gering, man erhält kaum 10 Proc.

Metabromtoluol, $C_7H_7Br_m$, ist eine noch nicht bei —20° erstar-

1) Bei dieser Reaktion bildet sich auch Dibromtoluidin.

rende Flüssigkeit, siedet bei 182—183°. Ihr specif. Gewicht bei 18° ist 1,401. Wenn man es mit Chromsäurelösung oxydirt, so verwandelt es sich leicht in ein Harz, aus welchem sich keine Säure ausziehen lässt. Beim Bromiren giebt es ein flüssiges Dibromtoluol. Ich hatte nur wenig Substanz und konnte daher nicht entscheiden, welche isomere Form hier erhalten wird. Allein daraus kann man schliessen, dass sich hier nicht 1-3-4, sondern irgend ein anderes Dibromtoluol bildet, da 1,3,4 fest ist und bei 108° schmilzt. Beim Nitriren des Metanitrotoluols, wie Beilstein und Kuhlberg gezeigt haben, bildet sich ein Dinitrotoluol 1,3,4. Augenfällig geht das Brom bei der zweiten Substitution nicht an dieselbe Stelle, wie die Nitrogruppe. Chlor wirkt ebenso anders auf Toluol, wie das schon früher bewiesen wurde und daher kann man schliessen, dass die Haloide bei der zweiten Substitution verschieden auf das Toluol wirken.

St. Petersburg, am 13. December 1871.

Ueber Amide und Anilide der Bernsteinsäure.

Von N. Menschutkin.

(Der russ. chem. Gesellsch. vorgelegt am 16|4. Nov. 1871.)

Succinimid erhält man in befriedigender Menge (etwa 65 Grm.) beim möglichst raschen Destilliren des bernsteinsauren Ammoniaks (aus 100 Grm. Säure bereitet). Es siedet (uncorr.) bei 287—288°, einen kleinen Rückstand an Kohle hinterlassend. Aus den alkalischen Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des Rohproduktes wurde etwa 1 Grm. eines stickstoffhaltigen Körpers gewonnen, der in Alkohol leichter, in H_2O schwerer löslich war als Succinamid. Er krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln, beim Erhitzen zersetzte er sich unter Verkohlung bei 235°. *Succinanil* wird nach Laurent und Gerhardt's Verfahren in sehr geringen Mengen erhalten. Am besten übergiesst man in einer Retorte Bernsteinsäure (1 Mol.) mit 1 Mol. Anilin und erhitzt allmälig. Sobald das Kochen aufzuhören scheint, wechselt man die Vorlage und destillirt das Imid bei verstärktem Feuer möglichst rasch über. Die Ausbeute ist fast genau die theoretische. Man reinigt das Destillat durch Krystallisiren aus Wasser, um ihm aber die noch anhaftende gelbe Färbung zu nehmen, muss man es in Vitriolöl lösen, mit Wasser fällen und noch einmal aus Weingeist umkrystallisiren.

Succinanil ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem ziemlich schwer löslich. In siedendem Alkohol löst es sich leichter. Es krystallisirt in Nadeln, zuweilen in dünnen, langen, das Licht

stark brechenden Prismen. Schmelzpunkt: 156°. Es siedet unzersetzt über 360° (400°?).

Metallderivate des Succinimids und Amids. Der Wasserstoff des Succinimids kann nur durch Ag oder Hg vertreten werden. Kupfer- oder Zinkoxyd wirken darauf nicht ein. Bleioxyd, Baryt oder Kalk führen das Imid in die Succinaminsäure über.

Argentsuccinimid, $C_4H_4O_2.AgN$, wurde von Gerhardt dargestellt. Es entsteht stets wenn man Succinimid-Silbernitrat in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von NH_3, auf einander wirken lässt. Es krystallisirt in Nadeln; verpufft beim Erhitzen. Verliert beim Erwärmen auf 100° an Gewicht (in einem Versuche bis zu 2½ Proc.)

Das *wasserhaltige Argentsuccinimid*, $2C_4H_4O_2.AgN + H_2O$, haben Gerhardt und Laurent als succinaminsaures Silber beschrieben. Die obige Formel wurde bereits von Teuchert (Ann. Chem. Pharm. 136, 152.) nachgewiesen, der auch die richtige Behauptung aufstellt, dass Succinimid nur die eine Silberverbindung liefert. Die wasserhaltige Verbindung entsteht: 1) beim Lösen der wasserfreien Verbindung in ammoniakhaltigem siedendem Wasser; 2) durch Silberoxyd und eine wässrige Lösung des Imids; 3) durch Versetzen der Lösung des Imids mit Silberlösung und Barytwasser. Am besten löst man, nach Bunge, Silberoxyd in einer heissen, wässrigen Succinimidlösung. Die erhaltenen Krystalle sind meist schwach violett gefärbt. Nach dem Verfahren mit Barytwasser erhält man sie völlig weiss. Die Verbindung zersetzt sich bei 100° ohne Verpuffung. Das Wasser entweicht nicht über Schwefelsäure, sondern erst bei 100°. Obgleich Teuchert in diesem Körper das Wasser als Krystallwasser betrachtet, verhält sich derselbe in folgender Reaktion ganz abweichend. Jodäthyl wirkt darauf beim Erwärmen und man erhält AgJ und *Succinimid:*

$$(C_4H_4O_2.AgN)_2 + H_2O + C_2H_5J = 2C_4H_4O_2.HN + (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$$

Die Reaktion ist indess keine glatte, es entsteht ein schwarzer Körper, aber keine Gase. Aehnlicherweise beobachtete Bunge beim Behandeln von Jodsuccinimid mit $AgNO_3$, in Aceton gelöst, die Bildung von Succinimid. Vielleicht erhielt Bunge's Jodsuccinimid Wasser, womit Bunge's Jodbestimmung übereinstimmt.

Mercursuccinimid, $(C_4H_4O_2N)_2Hg$. In einer gesättigten, wässrigen, heissen Succinimidlösung löst sich Quecksilberoxyd leicht auf. Man erhält nur die eine Verbindung, die bei 100° kein Wasser abgiebt. Sie ist selbst in kaltem Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Verdunsten in seideglänzenden, langen Nadeln. In Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt daraus in kleinen, nadelförmigen Krystallen. Ein Versuch, aus diesem leichtlöslichen Salz mit $AgNO_3$ eine doppelte Zersetzung herbeizuführen, misslang.

Eine *Verbindung,* $(C_4H_4O_2N)_2Hg.HgCl_2$, erhält man durch Hinzufügen von Sublimatlösung zu einer wässrigen Mercursuccinimidlösung.

Der aus glänzenden Krystallflittern bestehende Niederschlag nimmt fortwährend zu, er besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus regelmässigen rhombischen Tafeln. Er ist wasserfrei. Er löst sich in Wasser ziemlich leicht, immerhin aber schwerer als die Mercurimidverbindung.

Aus obigem ergiebt sich, dass das *Succinimid* sich wie die meisten *Säureamide* verhält; ein mehr saurer Charakter kommt dem Körper nicht zu.

Mercursuccinamid, $C_4H_4O_2(NH_2)_2.HgO + {}^1/_2H_2O$, bildet sich durch Lösen von frisch bereitetem Quecksilberoxyd in einer siedenden, wässrigen Succinamidlösung. Die filtrirte Lösung scheidet beim allmäligen Erkalten das Amid als ein weisses Pulver ab. Man reinigt es durch Auskochen mit Wasser. Das noch warme Filtrat von der Quecksilberverbindung scheidet beim völligen Erkalten Krystalle von Succinamid aus, denen nur wenig von der Quecksilberverbindung beigemengt ist. Die Mutterlauge, eingedampft, giebt auch noch schöne prismatische Krystalle von Succinamid.

Uebergang des Amids und Imids in die Aminsäure. Durch PbO (Fehling) oder BaO (Teuchert) kann das Succinimid in die Aminsäure übergeführt werden, doch ist diese Reaktion nicht charakteristisch für das *Imid.* Das *Amid* verhält sich ebenso.

Kocht man Succinimid mit Kalkmilch, so genügen einige Minuten zur Umwandlung des Imids. Man leitet CO_2 ein, verdunstet auf dem Wasserbade (es bildet dabei sich nur sehr wenig Succinat) und versetzt mit Weingeist. Hierdurch erhält man einen pulverigen, krystallinischen Niederschlag, oder sternförmig gruppirte, kurze Prismen, bei verdünnten Lösungen sogar lange Nadeln des *succinaminsauren Kalks,* $(C_4H_6NO_3)_2Ca$. Der Körper ist wassserfrei, enthält aber Spuren eines warzenförmigen Salzes (Calciumsuccinat?) beigemengt. Das aminsaure Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich und kann durch Verdunstung daraus nicht in Krystallen erhalten werden. Lange aufbewahrt, fängt es an, im Wasser nicht mehr völlig löslich zu sein.

Succinanil und Succinanilsäure. *Succinanil*, $C_{10}H_9NO_2$, löst sich rasch in siedendem Barytwasser. Man braucht nur wenige Minuten hindurch zu kochen, dann wird CO_2 eingeleitet und die eingeengte Lösung in den Exsiccator gebracht. Man erhält *succinanilsauren Baryt*, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 3H_2O$, in stark atlasglänzenden, büschelförmig vereinigten Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, verliert das Wasser bei 110°.

Succinanilsaurer Kalk, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4H_2O$, bildet sich ebenso rasch und wird in gleicher Weise aus Succinanil und Kalkmilch bereitet. Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln. Es behält hartnäckig eine gelbliche Färbung; verliert alles Wasser bei 110°. Es löst sich leicht in Wasser. Bei der trocknen Destillation entweichen Anilin und Succinanil.

Das *Bleisalz* entsteht durch Kochen von Succinanil mit PbO. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisiren kugelförmig ver-

einigte, zarte, lange Nadeln. Das Salz ist in Wasser schwer löslich. Fällt man ein succinanilsaures Salz mit Bleinitrat und krystallisirt den Niederschlag in siedendem Wasser, so erhält man dieselben Krystalle.

Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{10}AgNO_3$, kann nur durch doppelte Zersetzung bereitet werden. Man fällt das Kalksalz mit $AgNO_3$. Der Niedershclag wird unter Wasser rasch krystallinisch. Er löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in prismatischen Krystallen. Wasserfrei. Eine Lösung der Succinilsäure kann nicht mit Ag_2O gesättigt werden. Ein so bereitetes Salz hielt nur 20,57 Proc. Ag. statt 36,0. Daher kann auch Succinal durch Ag_2O nicht völlig in Anilsäure übergeführt werden.

Die freie *Succinanilsäure*, $C_4H_4O_2(C_6H_5HN)OH$, erhält man durch Fällen des Kalksalzes mit HCl und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. Die Säure krystallisirt wasserfrei. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber leicht in siedendem und krystallisirt daraus in kleinen, von einem Punkte ausgehenden Nadeln. In den grossen, flachen Nadeln, wie Laurent und Gerhardt es angeben, krystallisirt nur die unreine Säure und zwar, wie es scheint, nur aus Lösungen, die freie Mineralsäuren enthalten. Sie löst sich leicht in Weingeist. Schmelzpunkt: 148,5° (155° nach Laurent und Gerhardt). Bei hoher Temperatur zerfällt die Säure in H_2O und Succinanil. Aetzkali, in wässriger oder alkoholischer Lösung, entwickelt kein Anilin. Gelegentlich eines Versuches zur Darstellung ihres Aethers, durch Sättigen einer alkoholischen Aminsäurelösung mit Salzsäuregas wurde nur Bernsteinsäureäther und salzsaures Anilin erhalten.

Der *Uebergang des Succinamids in die Aminsäure* gelingt durch halbstündiges Kochen des Amids mit Kalkmilch. Man filtrirt, entfernt noch gelöstes Ammoniak durch Kochen, sättigt mit CO_2 und erhält nun, nach dem oben angegebenen Verfahren *succinaminsauren Kalk*. Die Reaktion verläuft nicht ganz glatt, da durch das längere Kochen ein Theil der Aminsäure in Bernsteinsäure übergeht. Besser gelingt es, das *Phenylsuccinamid*, $C_4H_4O_2(C_6H_5HN)H_2N$, durch Kochen mit Kalkmilch, bis die NH_3-Entwicklung aufhört, in *Succinanilsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3$, überzuführen. Man erhält durch Verdunsten der Lösung die charakteristischen Krystalle des *succinanilsauren Kalkes*.

Uebergang des Succinimids in Succinamid. Eine gesättigte, alkoholische (von 95 Proc.) Lösung von NH_3 wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Rascher beim mehrstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr. Beim Erkalten krystallisirt in schönen Prismen *Succinamid*, $C_4H_4O_2(NH_2)_2$. Die Ausbeute ist keine theoretische: 5 Grm. Imid gaben nur 3 Grm. Amid. In der alkoholischen Lösung war noch *succinaminsaures Ammoniak* enthalten, dessen Bildung sich durch einen Wassergehalt des Alkohols erklärt.

Durch 5stündiges Erhitzen von 100 Grm. *Succinanil* mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wurden 8 Grm. *Monophenyl-Succin-*

amid erhalten. Im Filtrat davon konnte *Phenylsuccinanilsäure* nachgewiesen werden.

Monophenyl-Succinamid, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. Der Körper ist wasserfrei, löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in breiten Nadeln. Letztere erscheinen unter dem Mikroskop als beiderseitig durch Flächen abgestumpfte Blättchen. In Alkohol, selbst in siedendem, schwer löslich. Schmelzpunkt: 181°. Der Körper verhält sich als ächtes Amid: giebt mit HgO eine in Wasser äusserst schwer lösliche Verbindung, die sich daraus in charakteristischen mikroskopischen Krystallnadeln abscheidet. Durch Aetzkalk geht der Körper in Succinanilsäure über. In hoher Temperatur zerfällt er in NH_3 und Succinanil.

Bildungen von Succinimid und Succinanil. Destillirt man Bernsteinsäure mit *Acetamid*, so erhält man *Succinimid*:

$$C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)H_2N = C_4H_4O_2.HN + C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Auf *Amidobenzoesäure* wirkt Bernsteinsäure wie auf Anilin: es entstehen Derivate des Succinimids. Acetanhydrid, Chloracetyl und Chlorbenzoyl sind ohne Wirkung auf Succinimid.

Obige Versuche geben die Möglichkeit, den Begriff des Imids strenger zu fassen, als bisher geschehen ist. Ein Imid wäre demnach jener Amidkörper, der durch Wasseraufnahme in eine Aminsäure und durch Ammoniak-Addition in das Amid übergeht.

Manche Thatsachen, z. B. die Silberverbindung, könnten zu Gunsten einer verdoppelten Formel des Imids sprechen, wie sie bereits d'Arcet aufgestellt hat. Dem widerspricht aber der (niedere) Siedepunkt des Imids und die einfachen Uebergänge desselben in Amid und Aminsäure.

Es ist bemerkenswerth, dass, während Kali die Bernsteinsäure-Amide leicht in ihre Componenten spaltet, dieses bei den Phenylderivaten derselben Amide nicht stattfindet. Wendet man schwächere Basen an, z. B. CaO, so treten jene typischen Reaktionen nicht ein: die Zersetzung bleibt bei der Bildung von Aminsäuren stehen. Ebenso: Salzsäure spaltet, besonders bei 100°, die Amide leicht in Ammoniak und Säure; Schwefelsäure und Salpetersäure wirken aber z. B. auf Succinimid, Succinanil und Succinanilsäure nicht ein. Sehr charakteristisch ist auch das völlig verschiedene Verhalten der substituirten Amide von den normalen gegen salpetrige Säure.

Anhang. — *Succinanilid,* das Gerhardt und Laurent nicht völlig rein unter Händen gehabt haben, wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Succinanil erhalten, wenn man Bernsteinsäure mit Anilin erhitzte. Durch Wasser wurde nun zunächst Succinanil ausgezogen, das darin Unlösliche krystallisirte man aus Alkohol, und um anhaftendes Succinanil zu entfernen, aus kochendem alkoholischen Kali und dann nochmals aus Alkohol um.

Succinanilid, $C_4H_4O_2(C_6H_5.HN)_2$, ist in Wasser unlöslich, kry-

stallisirt aus siedendem Alkohol in breiten, langen, stark glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt: 226,5—227° (220° Gerh. u. Laur.) Sehr beständig: wässriges oder alkoholisches Aetzkali und salpetrige Säure sind ohne Wirkung. Salpeter- oder Schwefelsäure lösen den Körper, Wasser fällt ihn aber daraus wieder unverändert heraus. Nur conc. HCl spaltet das Amid in Anilin und Bernsteinsäure, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Trocken destillirt, giebt der Körper Anilin und Succinanil.

Ueber die Zersetzung des Phosphorsäure-Anhydrids durch Chlorkohlenstoff CCl_4.

Von G. Gustavson.

(Der russ. chem. Gesellschaft vorgelegt am 16/4. Nov. 1871.)

Erhitzt man 1 Mol. P_2O_5 48 Stunden lang auf 200—220° mit 2—3 Mol. CCl_4, so erhält man eine durchsichtige Flüssigkeit und beim Oeffnen der Röhre ist ein starker Druck bemerkbar. Die entweichenden Gase sind $COCl_2$ und CO_2, die Flüssigkeit besteht aus einem Gemenge von $POCl_3$ und CCl_4. Drückt man die Reaktion durch die Gleichung aus:

$$P_2O_5 + 2CCl_4 = COCl_2 + CO_2 + 2POCl_3,$$

so erhält man an $COCl_2$ ungefähr 4/5 der theoretischen Menge. Ein Theil des Chlorkohlenstoffs bleibt stets unzersetzt. Vermindert man in obigem Versuche die Menge des Letzteren, so bildet sich immer weniger $COCl_2$, während der Gehalt an CO_2 steigt. Wendet man gleiche Moleküle P_2O_5 und CCl_4 an, so entstehen nur Spuren von $COCl_2$. Man hat in diesem Falle

$$2P_2O_5 + 3CCl_4 = 4POCl_3 + 3CO_2$$

und der Röhreninhalt besteht dann aus einer zähen, durchsichtigen Flüssigkeit. Letztere lässt beim Destilliren sofort $POCl_3$ übergehen, zurück bleibt eine sehr zähe Flüssigkeit, das Produkt der Einwirkung von $POCl_3$ auf P_2O_5. Darüber bald Näheres.

Ueber krystallisirtes Platinchlorid.

Von H. Lawrow.

(Briefliche Mittheilung an F. B.)

Die Formel des krystallisirten wässrigen *Platinchlorids* scheint nicht definitiv festgestellt zu sein. Nach Mather (Gmelin's Chem.

III., 732.) kommt demselben die Formel $PtCl_4 + 10H_2O$ zu, nach einer neueren Analyse von Boedeker („Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, von Boedeker), aber $PtCl_4 + 8H_2O$.

Eine wässrige Platinchloridlösung gab beim Stehen im Exsiccator bald grosse, prismatische, braune Krystalle. Dieselben erwiesen sich den Analysen des Hrn. Protopopow zufolge als aus $PtCl_4 + 10H_2O$ zusammengesetzt. Es ist merkwürdig, dass trotz des grossen Wassergehaltes die Krystalle an der Luft sehr bald zerfliessen.

Ueber Meta-Nitrozimmtsäure und Meta-Nitrobenzoesäure.

Von F. Beilstein und A. Kuhlberg.

Beim Nitriren der Zimmtsäure entstehen *zwei* isomere Nitro säuren, von denen die in Alkohol schwer lösliche Modification leich rein erhalten werden kann und der Parareihe angehört (diese Ztschr 7, 488.).

I. *Meta-Nitrozimmtsäure*, $C_9H_7(NO_2)O_2$. Die in Alkohol leichter löslichen Antheile der Nitrozimmtsäure werden durch Alkohol und Salzsäure in die Aethyläther übergeführt und letztere mit kleinen Mengen kalten Alkohols oder Aether behandelt. Man verdunstet die Lösungen und behandelt den Rückstand in gleicher Weise. Der Aethyläther der *p*-Nitrozimmtsäure ist bedeutend schwerer löslich in Alkohol oder Aether, als derjenige der Metasäure. Auch krystallisirt Ersterer leicht, während der Aether der Metasäure beim Verdunsten seiner Lösungen zunächst sich ölig ausscheidet. Aus dem reinen Aether gewinnt man durch Verseifen die freie Säure.

m-Nitrozimmtsäure ist in Wasser unlöslich. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Sublimirt zwischen Uhrgläsern nur zum Theil unzersetzt. Schmelzpunkt 232°.

Das *Barytsalz*, $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in hellgelben mikroskopischen Nadeln. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser. Das Krystallwasser entweicht fast ganz im Exsiccator.

Das *Kalksalz*, $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in hellgelben Nadeln. In kochendem Wasser etwas leichter löslich als das Barytsalz. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur.

Das *Bleisalz* ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Es krystallisirt aus letzterem in mikroskopischen Nadeln.

Der *Aethyläther*, $C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$, scheidet sich aus seinen warmen Lösungen als ein langsam erstarrendes Oel aus. Krystallisirt

beim freiwilligen Verdunsten in langen, dünnen Nadeln. Er ist in Alkohol, Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Schmelzpunkt 42°.

Der *Methyläther*, $C_9H_6(NO_2)O_2CH_3$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln. Schwerlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmelzpunkt: 72—73°.

II. *Meta-Nitrobenzoesäure.* Die *m*Nitrozimmtsäure wird von einem Chromsäuregemisch sehr lebhaft oxydirt. Da das Oxydationsprodukt — *m*Nitrobenzoesäure — erheblich leichter löslich ist, als *p*Nitrobenzoesäure, so verwendet man zur Oxydation die rohe *m*Nitrozimmtsäure. Wendet man ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, an, so bleibt die meiste *m*Nitrobenzoesäure gelöst und wird aus der filtrirten Lösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die abfiltrirte *p*Nitrobenzoesäure löst man in kochender Sodalösung, verdünnt, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Aus dem Filtrat kann durch Aether noch etwas *m*Nitrobenzoesäure gewonnen werden.

mNitrobenzoesäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln. Sie ist in kaltem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aber auch in kaltem Wasser ist sie viel löslicher als ihre beiden Isomeren. 100 Th. H_2O lösen bei 16°,5 0,61 Th. Säure, während bei derselben Temperatur von der Ortho-Nitrobenzoesäure nur 0,235 Th. gelöst werden. Sie schmilzt bei 141° d. h. bei genau derselben Temperatur wie *o*Nitrobenzoesäure. Von letzterer unterscheidet sie sich aber sehr wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser, sowie durch die grössere Löslichkeit ihres Baryt- und Zinksalzes.

Das *Barytsalz*. $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$, bildet strahlenförmige Krystallruppen. Das Wasser entweicht fast sämmtlich im Exsiccator. Es löst sich leicht in Wasser und die concentrirte wässrige Lösung giebt mit concentrirtem HCl einen Niederschlag der freien Säure. Eine kaltgesättigte wässrige Lösung des Barytsalzes der *o*Nitrobenzoesäure wird unter diesen Umständen nicht gefällt.

Kalksalz, $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$. Kleine feine Krystallnadeln. In Wasser noch löslicher als das Barytsalz. Verliert das Wasser erst beim Erhitzen.

Bleisalz, $[C_7H_4(NO_2)O_2]_2Pb + H_2O$. Weisse glänzende Säulchen. In kaltem Wasser schwer löslich. Verliert das Wasser erst beim Erhitzen.

Zinksalz. Allmälig krystallinisch erstarrender Syrup. In Wasser äusserst leicht löslich.

Aethyläther, $C_7H_4(NO_2)O_2.C_2H_5$. Schmelzpunkt: 30°.

Das *Amid*, aus dem Chlorid mit Ammoniak bereitet, krystallisirt in kurzen Nadeln.

III. *Anthranilsäure und Salicylsäure.* Die Meta-Nitrobenzoesäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Aus dem Reduktionsprodukte wurde das *schwefelsaure Salz* dargestellt und analysisirt. Es hatte genau die von Hübner und Petermann

(Ann. Chem. Pharm. 149, 138.) angegebene Zusammensetzung und Eigenschaften der *schwefelsauren Anthranilsäure.* Das daraus dargestellte *Baryt-* und *Kupfersalz* und die freie Säure stimmten völlig mit den genauen Angaben H. und P.'s in ihrer schönen Arbeit überein. Es wurde endlich die Amidosäure in die Oxysäure übergeführt und hierbei die so sehr charakteristische *Salicylsäure* erhalten.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel mehr übrig über die Natur unserer dritten Nitrobenzoesäure.

IV. *αNitrotoluylsäure.* Radziszewsky erhielt durch Nitriren der αToluylsäure zwei isomere Säuren, von denen die eine durch Oxydation in *p*Nitrobenzoesäure, die andere in *Ortho-Nitrobenzoesäure* überging (Berl. Ber. 1869, 209. und 1870, 648.), ohne indessen seine letztere Angabe durch Untersuchung von Derivaten zu bestätigen. Hr. N. Pirogow hat auf unsere Veranlassung R.'s Versuche wiederholt und sich überzeugt, dass die zweite Nitro-αToluylsäure beim Oxydiren *Meta-Nitrobenzoesäure* liefert. Sie wurde in Anthranil- und Salicylsäure übergeführt.

V. *Indol.* Baeyer und Emmerling (Berl. Ber. 1869, 680.) erhielten durch Erhitzen von Nitrozimmtsäure, welche sie als zur *Para*-Reihe gehörig erkannten, mit Eisenfeile und Kali *Indol*, bekanntlich ein Meta-Körper. Als wir B. und E.'s Versuche mit *m*Nitrozimmtsäure wiederholten, konnten wir leicht die Bildung von Indol nachweisen. *Mit reiner pNitrozimmtsäure wurde aber keine Spur Indol erhalten.* Augenscheinlich war daher die von B. und E. benutzte Nitrozimmtsäure noch mit der Metasäure vermengt.

Die Erfahrungen am Toluol, der Zimmtsäure und αToluylsäure beweisen also ganz allgemein, dass wenn beim Nitriren eines aromatischen Körpers ein *Para*-Derivat entsteht, stets auch ein *Meta*-Derivat zugleich gebildet wird.

St. Petersburg, im Februar 1872.

Ueber krystallisirtes und flüssiges Bromtoluol aus Toluol und ihre Unterscheidung durch die Sulfotoluole.

Von H. Hübner und G. Retschy.

Es ist schon früher (diese Zeitschr. 1870, 390. und 1871, 304.) wiederholt darauf hingewiesen worden, dass man unabhängig von der geistreichen Theorie der Benzolverbindungen von Kekulé, folgende Hauptschlüsse aus den Beobachtungen über Benzolabkömmlinge ableiten kann. Zunächst ist durch viele sorgfältige Beobachtungen und

durch einige besondere Versuche[1]) für das Benzol, dem Ausgangspunkte der aromatischen Reihe, festgestellt worden, dass die 6 Wasserstoffatome des Benzols als vollständig gleichartig gestellt betrachtet werden müssen und ferner ist, ebenfalls durch noch zahlreichere Versuche ermittelt worden, dass wenn eine dieser gleichartigen Stellen ausgezeichnet wird, zu dieser nun nicht mehr fünf, sondern nur noch drei bemerkbar verschiedene Stellungen eines zweiten für Wasserstoff eintretenden Bestandtheiles vorhanden sind, daraus folgt, dass von jenen fünf Stellen je zwei gleichartig sind und nur eine als einzig in ihrer Art vorhanden ist.

Hat nun, um auf den hier zubehandelnden Fall zukommen, im Bromtoluol (Methylbrombenzol) das Brom die in ihrer Art einzige Stelle zum Methyl (CH_3) eingenommen, so sind von den noch übrigen vier Wasserstoffstellen nur noch zweimal je zwei gleiche Stellen vorhanden, es können demnach Wasserstoff vertretende Bestandtheile nur noch zwei bemerkbar verschiedene Lagen in der Verbindung einnehmen. Führen wir daher zum Brom und Methyl noch die Sulforylgruppe in das Methylbrombenzol ein, so dürfen in diesem Falle nur zwei isomere Methylbromsulfobenzole entstehen.

Wie bekannt wird dem krystallisirten Bromtoluol die hier angeführte Stellung des Broms zum Methyl zugesprochen. Der erste Theil dieser Abhandlung wird nun in der angegebenen Weise diese Behauptung zu prüfen suchen.

Den gleichen Gedankengang verfolgend ist diese Untersuchung zuerst von Post und dem einen von uns (diese Zeitschr. N. F. 6, 390.) unternommen worden. Post musste sich aber mit geringen Mengen von krystallisirtem Bromtoluol begnügen, er konnte diese daher nicht vollständig reinigen und musste die Verbesserung daraus entspringender Fehler seinen Nachfolgern überlassen. Diese Versuche sind also eine Nacharbeitung der Post'schen Barytsalz-Reihen mit reinem Parabromtoluol, man wird aus ihnen ersehen, dass die hier erhaltenen Salze von den von Post dargestellten oftmals sehr verschieden sind. Auch wir haben anfänglich wie Post geglaubt, 3 isomere Bromsulfotoluole auf diese Art erhalten zu haben, allein wir wurden, wie es sich zeigen wird, durch das eigenthümliche Verhalten eines Barytsalzes getäuscht. Bei genauer Erforschung zeigte es sich, dass nur *zwei* Bromsulfotoluole entstehen.

Man könnte daher diese Versuche als unmittelbaren Beweis für die einzig in ihrer Art vorkommende Para- oder 1 : 4-Stellung des Broms zum Methyl in diesem Bromtoluol ansehen; besonders wenn man die Vermuthung zu Hülfe nimmt, dass das Brom und das Methyl den Austausch der 4 unvertretenen Wasserstoffatome gegen negative Bestandtheile aus verschiedenen Ursachen ziemlich gleich stark begünstigen.

Die Beweiskraft dieser Versuche wird aber durch folgende Umstände beeinträchtigt. Zunächst müssen die eben angeführten Annah-

1) Hübner u. Alsberg, Ann. d. Chem. u. Pharm. 156, 308.

men hinzugezogen werden, die nicht auf gut begründeten Beobachtungen beruhen, denn in einem anderen Bromtoluol sind die 4 Wasserstoffatome nicht gleich leicht vertretbar. Daher werden mit den drei möglichen Bromtoluolen und rauchender Schwefelsäure *nicht alle* möglichen Bromsulfotoluole erzeugt. Man kann dies am besten beim flüssigen Bromtoluol beobachten, dasselbe müsste, wenn das krystallisirte Bromtoluol die Paraverbindung ist, als Ortho- (1 : 2) oder Meta- (1 : 3) verbindung 4 Bromsulfotoluole geben und doch konnte nur *ein* Bromsulfotoluol aus ihm gebildet werden. Es könnte also ein gleicher Umstand auch beim krystallisirten Bromtoluol das Entstehen von mehr als zwei Bromsulfotoluolen verhindert haben. Daher ist also nicht mit Sicherheit zu sagen, ob das Bromtoluol aus dem 2 Bromsulfotoluole entstehen, die Paraverbindung ist, man kann nur unabhängig von Annahmen behaupten, dass da, wo 3 oder mehr Bromsulfotoluole unter den gegebenen Verhältnissen entstehen, keine Paraverbindung zu Grunde liegen kann.

Vielleicht gelingt es uns bei den Phenolen, wie wir versuchen wollen, den Beweis in dieser Art auszuführen.

Die weiteren hier aufgeführten Versuche bezwecken, das *flüssige* Bromtoluol so rein als möglich darzustellen und zu untersuchen. Beim Einführen der Sulfogruppe in dasselbe entsteht nur *eine* Säure, wie gesagt. Die Salze derselben sind völlig verschieden von denjenigen der aus dem krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Säuren, indessen identisch mit den Salzen von Fr. C. G. Müller (diese Zeitschr. N. F. 6, 449.). *Dieser Umstand wird zur Genüge beweisen, dass ein flüssiges, dem krystallisirten isomeres, Bromtoluol vorhanden ist.* Da nur eine Sulfosäure aus demselben gewonnen wurde, so scheint dies darauf hinzuführen, dass eine Wasserstoffstelle dieses gebromten Kohlenwasserstoffs für den Eintritt der Sulfogruppe begünstigt ist.

Zur Vervollständigung des im Eingang angeführten Beweises bedurfte es noch des Nachweises, dass in allen diesen Bromtoluolsulfosäuren das Bromatom im Benzol und nicht in der Methylgruppe steht. Wir haben diesen Beweis dadurch zu führen gesucht, indem wir zeigten, dass bei Oxydation des Methyls im Bromtoluol das Brom nicht austritt, also nicht im Methyl stand. Dies Verfahren wurde zunächst erfolgreich bei der β-Bromtoluolsulfosäure aus flüssigem Bromtoluol durchgeprüft.

Endlich wurde gezeigt, dass die Wärme bis zu 190° C. die Umwandlung des Parabromsulfotoluols in isomere Bromsulfotoluole *nicht* bewirken kann.

I. Das benutzte, ganz reine *krystallisirte Parabromtoluol* wurde in folgender Art dargestellt. Eine grössere Menge von ganz festem farblosen Bromtoluol wurde in Alkohol gelöst und die bei Abkühlung auskrystallisirte und theilweise ausgefallene, farblose, prachtvoll krystallisirte Masse von der Lauge getrennt, fünfzehn Stunden zwischen Papier gepresst, diese fast ganz trockne Masse wieder in Alkohol gelöst, und dies Verfahren dreimal wiederholt. Das krystallisirte

Bromtoluol siedet, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf ist, das Quecksilbergefäss nicht in die Flüssigkeit taucht und die Steigröhre des Destillirkolbens ungefähr 0,013 Mm. weit ist, bei 185°,2 C. Als die Steigröhre etwas enger gewählt wurde, fiel der Siedepunkt um 1° C. Die destillirte Masse wurde in drei Theilen aufgefangen, alle drei Theile zeigten den Schmelzpunkt 28—29° (28°,5). In der erstarrenden Schmelze des krystallisirten Bromtoluols bleibt das Thermometer genau bei 28° stehen. Die schöne, farblose Krystallmasse des Bromtoluols ist so dicht, dass bei geringer Erwärmung des Gefässes, in welchem sie sich befindet (z. B. durch Umfassen mit der Hand) ein sehr vernehmbares Krachen erfolgt und sich lange Sprünge in der Masse bilden. Das krystallisirte Bromtoluol scheint im flüssigen Zustande viel Luft aufnehmen zu können, da sich beim Erstarren desselben, auch wenn es lange und hoch erhitzt worden war, in der Flüssigkeit eine grosse Anzahl Luftblasen[1]) zeigten. Die Säure aus dem festen Bromtoluol schmolz bei 245° C.

Bromsulfotoluole aus krystallisirtem Para-Bromtoluol. Das reinste dreimal umkrystallisirte Bromtoluol wurde in rauchender Schwefelsäure (3—4 Vol.) unter Umschütteln und *unter Erwärmung auf höchstens* 80° gelöst. Die gebildete Sulfosäure wurde mit der genügenden Menge Wasser verdünnt, mit reinem kohlensaurem Barium gesättigt und eingedampft. Man erhält so zwei isomere Bariumsalze.

Nach langem und mühsamen Untersuchen haben wir uns davon überzeugt, dass das von Post und dem Einen von uns beschriebene wasserfreie *αParabromsulfotoluolbarium* nicht aus reinem krystallisirten Bromtoluol entsteht. Ein Salz von dem Aussehen des wasserfreien αSalzes tritt nur bei Verwendung von nicht ganz reinem krystallisirten Bromtoluol auf. Die Unterscheidung der Bariumsalze wird dadurch sehr erschwert, dass das βSalz *in zwei sehr verschiedenen Gestalten von ganz gleicher Zusammensetzung* auftreten kann, je nachdem es sehr langsam oder schnell sich abscheidet. Das βSalz verliert ferner sein Krystallwasser erst bei sehr hohen Wärmegraden. Aus diesen Gründen glaubte Post und der eine von uns, ein drittes Bromsulfotoluolbarium aufgefunden zu haben.

1. αReihe (früher γReihe genannt). 1. *αParabromsulfotoluol-Barium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 7H_2O$. Im Allgemeinen können die von Post gemachten Angaben über dieses Salz bestätigt werden. Das Salz bildet stets schöne, lange, wohlausgebildete, derbe Nadeln. Doch werden die Krystalle, der Mutterlauge entnommen, *nicht* undurchsichtig, wie angegeben worden ist. Die Krystalle bleiben im Sonnenlichte durchsichtig.

2. *αParabromsulfotoluol-Blei,* $(C_6H_3.CH_3Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Durch Kochen der aus dem Bariumsalz gewonnenen, vom ausgefällten

---

1) Diese Gebilde schienen keine luftleeren Räume zu sein, die sich erst später mit Luft erfüllen.



$BaSO_4$ abfiltrirten, in H_2O gelösten reinen Säure mit reinem $PbCO_3$ wurde das Bleisalz dargestellt. Die Lösung dieses Salzes muss stark eingeengt werden, bevor sie Neigung zur Krystallisation zeigt. Die anfangs in langen spiessigen Nadeln ausgeschiedenen Krystalle wiederholt umkrystallisirt geben beim langsamen Verdunsten der stark eingeengten Lösung sehr schön ausgebildete Krystalle. Diese bilden hellgelb gefärbte, ziemlich derbe, rhombische Täfelchen, welche sich gliedartig an einander reihen und die Mutterlauge nach allen Richtungen durchwachsen. Diese Krystalle zeigten selbst beim längeren Liegen über Schwefelsäure einen unveränderten Glanz ihrer Krystallflächen.

3. *αParabromsulfotoluol-Strontium*, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr. + 7H_2O$. Wie das vorhergehende Salz dargestellt, bildet es kleine Krystalle, die aus zwei vierseitigen, nicht regulären Pyramiden bestehen, und ziemlich hart und derb sind.

αParabromtoluolsulfamid, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2NH_2)$. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde zunächst das flüssige Sulfochlorid, $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2Cl$ aus der ganz trocknen freien Säure und Phosphorchlorid dargestellt. Dem gebildeten flüssigen Sulfochlorid nebst dem Phosphorxychlorid wurde dann festes kohlensaures Ammon in kleinen Stücken und hierauf eine concentrirte Lösung von kaustischem Ammoniak in Wasser hinzugefügt. Aus dieser wässrigen Lösung erhält man nach 12 Stunden das Sulfamid in prachtvoll ausgebildeten Krystallen. Die einzelnen Krystallgruppen zeigen ganz das Aussehen eines federförmig getheilten Palmblattes. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet das Sulfamid völlig farblose, fast zolllange, zarte, seidenglänzende Nadeln. Diese Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, desgleichen leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt lag nach zwei Bestimmungen genau zwischen 151 und 152° C.

2. *β*Reihe. 1. *βParabromsulfotoluol-Barium,* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 1H_2O$. Dies schöne Salz wurde wiederholt in grosser Menge und in verschiedenen Gestalten krystallisirt dargestellt. Kalte, völlig gesättigte, wässerige Lösungen scheiden das *β*Ba-Salz, wenn man sie Monate lang an einem warmen Orte der Ruhe überlässt, äusserst langsam in harten, derben, wetzsteinähnlichen Krystallen ab. Die Gestalt dieser Krystalle ist schwer erkennbar, es scheinen dicke, rhombische, rosettenförmig vereinigte Tafeln zu sein. Aus übersättigten heissen Lösungen scheidet sich das Salz als anscheinend amorphe Masse ab, wird dieses Mehl wieder in einer grösseren Menge Wasser gelöst, so erhält man es in prachtvollen glänzenden Blättern krystallisirt. Die letzte Krystallform ist diejenige, in der man das Salz meistens krystallisirt erhält. Die Blättchen werden bei langsamer Abkühlung ihrer Mutterlauge oftmals ausserordentlich gross und scheinen rhombische Tafeln zu sein, sie sind sehr zart und biegsam und getrocknet silberglänzend. Dieses *β*Ba-Salz aus *krystallisirtem* Bromtoluol ist viel leichter löslich als das von Müller (siehe weiter

unten) untersuchte βBa-Salz aus *flüssigem* Bromtoluol. Fr. G. C. Müller hat festgestellt, dass 1 Th. seines βBa-Salzes aus flüssigem Bromtoluol bei 14° C. 288 Th. Wasser zu seiner Lösung erfordert (Fr. G. C. Müller Dissertation, Göttingen, 1871, 19.). Ein Theil des βBa-Salzes aus krystallisirtem Bromtoluol braucht 186 Th. Wasser bei + 8° C. zu seiner Lösung.

2. *βParabromsulfotoluol-Blei,* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$ (s. Seite 624.) [+ $3^1/_2H_2O$. (?)] Durch Zersetzen des βBa-Salzes mit SO_4H_2 und Kochen der vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ abfiltrirten, wässrigen Säurelösung mit reinem $PbCO_3$ wurde eine Lösung des βPb-Salzes erhalten, sie wurde vom überschüssigen $PbCO_3$ und gebildeten $PbSO_4$ klar abfiltrirt und stark eingeengt. Aus der völlig kalten und mehrere Stunden der Ruhe überlassenen Lösung scheiden sich allmälig kleine sternförmig vereinigte Nadeln ab, die, einmal entstanden, rasch wachsen, sich nach allen Richtungen hin verzweigen und so den Gebilden ein baumartiges Aussehen verleihen. Aus ganz gesättigten kalten Lösungen erfolgte bei starker Kälte die Ausscheidung des Salzes sehr schnell und zwar in feinen zarten zu grösseren Haufen vereinigten Nadeln. Die Krystalle besitzen Atlasglanz, verlieren aber schon beim Liegen an der Luft rasch einen Theil ihres Krystallwassers und werden matt.

3. *βParabromsulfotoluol-Calcium,* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ca + 4H_2O$. Eine grössere Menge des βPb-Salzes wurde in wässriger Lösung mit H_2S zersetzt, vom PbS abfiltrirt und das Filtrat mit gepulvertem Doppelspath gekocht. Die vom $CaCO_3$ abfiltrirte Salzlösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und die reine Salzlösung zur Krystallisation eingedampft. Das Calciumsalz krystallisirt ebenfalls nur aus sehr concentrirten Laugen in dünnen Blättern. Die Gestalt der Krystalle ist schwer anzugeben. Einzelne, besonders gut ausgebildete Krystalle erschienen als derbe, dreieckige, verwachsene Tafeln mit abgestumpften Ecken. Das Salz ist ziemlich hart und glänzend, es verliert schon beim Liegen über SO_4H_2 in kurzer Zeit einen Theil seines Krystallwassers und wird matt.

βParabromtoluolsulfamid, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2)$, wurde in gleicher Weise, wie bereits bei der αParabromtoluolsulfosäure beschrieben worden ist, dargestellt. Das Amid zeigt den Schmelzpunkt 166 bis 167° C., es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, feinen Nadeln.

Wir haben einmal ein *Baryt*salz erhalten, dessen Analyse uns zur Annahme führte, dass es *wasserfrei* sei. Da es aber in seiner Gestalt von dem angeführten βSalz durchaus nicht zu unterscheiden war, zweitens trotz vieler Bemühungen nicht wieder erhalten werden konnte und drittens ein aus seiner Säure dargestelltes Kalksalz genau den Wassergehalt des βKalksalzes enthielt, so nehmen wir an, es sei bei der Wasserbestimmung ein Irrthum vorgekommen. Wir glauben aber diesen Umstand hier nicht unerwähnt lassen zu dürfen.

Wasserfreies Parabromsulfotoluol-Barium, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2$

$O)_2Ba$ (?). Das Aussehen dieses Salzes ist ganz und gar gleich dem des βBa-Salzes. Es krystallisirt, wie jenes, in grossen prachtvoll glänzenden Blättern, die rhomboidale Tafeln zu sein scheinen und zu mehreren mit den schmalen Seiten verwachsen sind. In trocknem Zustande verliert das Salz seinen Glanz bei 180° C. nicht.

Parabromsulfotoluol-Calcium aus dem wasserfreien Ba-Salz: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ca + 4H_2O$. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die aus dem analysirten Bariumsalze stammende αSäurelösung benutzt. Die anfangs ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Lösen in verdünntem Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten. Das Salz wurde in zwei Gestalten erhalten. Aus der gesättigten Lösung bilden sich zuerst derbe, abgerundete, dicke Blätter (sechsseitige Tafeln?), die zu Rosetten und Häufchen vereinigt waren. Aus der weiter eingeengten Mutterlauge entstehen dünne, zarte, glänzende Blättchen. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, sie enthalten gleich viel Wasser und verlieren dasselbe schon beim Liegen über SO_4H_2.

Parabromsulfotoluol-Blei aus dem wasserfreien Ba-Salz: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Aus einer zweiten Menge des wasserfreien Ba-Salzes, die leider nicht analysirt wurde und die daher mit noch mehr Misstrauen als wasserfreies Salz betrachtet werden muss, wurde das Bleisalz dargestellt. Aus langsam abgekühlter Lösung schied sich dieses Salz in kleinen, zarten, sternförmig vereinten Nadeln ab, rührte man dann die Lösung an, so krystallisirte das αParabromtoluolsulfosaure Blei unter prächtigem Farbenspiel in aus feinen, ganz schmalen glänzenden Blättchen bestehenden, halbkugelförmigen Gruppen in kurzer Zeit aus. Dieses Pb-Salz ist bedeutend löslicher als das Ba-Salz.

Es ist wahrscheinlich, dass dies Salz mit dem βPb-Salz *gleich* ist und die Analyse des *früher* angeführten βPb-Salzes mit $3^1/_2H_2O$ mit nicht ganz lufttrockenem Salz ausgeführt wurde.

Parabromtoluolsulfamid, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2NH_2)$, aus der Säure des nicht analysirten wasserfreien Ba-Salzes. Die Säure des oben angeführten Bleisalzes wurde in das Amid übergeführt. Gleich den vorher beschriebenen Sulfamiden krystallisirte auch diese Verbindung aus wässriger Lösung in zolllangen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei 166—167° C. schmelzen.

II. *Flüssiges Orthobromtoluol.* Das von dem krystallisirten Bromtoluol abgegossene flüssige Bromtoluol, welches ungefähr die Hälfte des rohen Bromtoluols ausmachte, wurde auf — 20° C. abgekühlt. Es setzte sich dann an einige eingebrachte Chlorcalciumstücke eine leichte Krystallisation von Bromtoluol an, diese wurde beseitigt und dann das flüssige Bromtoluol noch zweimal mehrere Stunden lang auf — 21° C. abgekühlt und von wenigen Krystallblättern, die sich bei der ersten Abkühlung zeigten, befreit. Das so gereinigte flüssige Bromtoluol wurde zunächst durch 7 Destillationen weiter gereinigt, es zeigte den Siedepunkt 183°,2 in demselben Siede-

gefäss, welches für das feste Bromtoluol verwandt worden war. Da früher festgestellt worden ist, dass durch Oxydation aus dem rohen Bromtoluol nur eine Säure entsteht und zwar nur die Säure, welche aus dem krystallisirten Bromtoluol erhalten wird, so konnte man erwarten, dass bei Oxydation des fast reinen flüssigen Bromtoluols die kleine noch vorhandene Menge des krystallisirten Bromtoluols sich vollständig in leicht entfernbare Parabrombenzoesäure verwandeln würde, während der grösste Theil des flüssigen Bromtoluols unverändert bleiben würde. Daher wurde das flüssige Bromtoluol nun oxydirt und die entstandene Säuremenge genau auf ihren Schmelzpunkt untersucht, um noch einmal zu prüfen, ob wirklich nur eine Säure unter diesen Umständen entsteht.

Es wurden demnach 160 Grm. flüssiges Bromtoluol in 2 Theilen mit je 80 Grm. Braunstein und 80 Grm. Schwefelsäure, unter Zusatz einer das ganze Gemisch stets gelöst erhaltenden Menge Eisessig, zehn Stunden lang der Oxydation im Kolben am umgekehrten Liebig'schen Kühler unterworfen. Dann wurde das Bromtoluol mit Wasserdampf aus dem Oxydationsgemisch abgetrieben, gewaschen und die Oxydation in gleicher Art dreimal wiederholt. Darauf musste die Oxydation unterbrochen werden, um nicht zu viel flüssiges Bromtoluol zu verlieren, da dasselbe, wie die CO_2-Entwicklung anzeigte, stark verbrannt zu werden schien. Es konnte daher nicht so lange oxydirt werden, bis sich keine Parabrombenzoesäure mehr bildete. Das abdestillirte und von mitübergegangenem Wasser möglichst getrennte Bromtoluol wurde, um die Brombenzoesäure zu entfernen, längere Zeit mit Kalilauge geschüttelt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Ein Theil ging bei 180—184° C., ein zweiter bei 184—186°, ein dritter bei 186—190° C. über.

Die Erhöhung des Siedepunktes rührte von nicht ganz vollständig entfernter Parabrombenzoesäure her. Jedes der drei Destillate war wasserhell und keins derselben erstarrte in einer Kältemischung von — 24° C. Die erste Menge wurde nun weiter destillirt und zwar so lange, bis aus ihr ein genau von 181—182° destillirendes flüssiges Bromtoluol erhalten wurde. Zur Prüfung der Reinheit des flüssigen Bromtoluols wurde noch das von W. Louguinine (Berl. Ber. 1871, 514.) angegebene Verfahren angewandt und das bei 181—182° C. siedende Bromtoluol mit blanken Natriumscheiben in Berührung gebracht, diese letzteren waren nach 12 Stunden in kaum sichtbarer Weise angegriffen.

Die bei sämmtlichen *Oxydationen des rohen flüssigen Bromtoluols* erhaltenen Säuren wurden in Natronlauge gelöst, die Lösung filtrirt, die Säure wieder gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Ein Theil der Säure verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen und wurde in der Vorlage in weissen Flocken aufgefangen. Es wurde angenommen, dass die Orthobrombenzoesäure als der Salicylsäurereihe angehörig, sich mit den Wasserdämpfen würde überdestilliren lassen. Mehrere mit verschiedenen Mengen der

überdestillirten Säure angestellte Schmelzpunktbestimmungen bewiesen indessen, dass nur Parabrombenzoesäure verflüchtigt worden war, der Schmelzpunkt der untersuchten Säuren lag stets bei 246—248°. Auch die im Destillirkolben rückständige Brombenzoesäure schmolz stets nur bei den eben angegebenen Graden. Da reine Parabrombenzoesäure bei 251°, Metabrombenzoesäure bei 155° und reine Orthobrombenzoesäure (Bromsalylsäure) bei 137° (nach v. Richter, diese Zeitschr. N. F. 7, 440.) schmilzt, so lag hier stets nur eine Säure vor, der kleine Unterschied von 248 und 251° ist wohl Thermometerungenauigkeiten zuzuschreiben.

Dieser Umstand zeigt, dass das flüssige Bromtoluol dem von Beilstein und Kuhlberg (diese Zeitschr. N. F. 5, 280.) entdeckten Ortho-Nitrotoluol gleicht, welches sich ebenfalls nicht zu einer Säure oxydiren lässt, daher dies Bromtoluol als *Orthobromtoluol* zu betrachten ist. Das Toluol verhält sich somit beim Bromiren und Nitriren ganz *gleich* und giebt Ortho- und Para-bromtoluol oder -nitrotoluol, aber nur die Paraverbindungen liefern, worauf schon Fittig (diese Zeitschr. N. F. 7, 179.) hingewiesen hat, eine Carboxyverbindung. Die Orthoverbindungen verbrennen, wenn sie sehr saure Bestandtheile, wie Brom oder gar die Nitrogruppe enthalten. [1])

1 *Orthobromsulfotoluol-Barium,* $(C_6BrH_3.CH_3SO_2O)_2Ba + H_2O$. Die ganze Menge dieses reinen flüssigen Bromtoluols wurde durch Schütteln und vorsichtiges Erwärmen mit Nordhäuser-Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt und das erhaltene Salz umkrystallisirt. Das in grossen, zarten, glänzenden, langgestreckten Tafeln aus der Lösung auskrystallisirte Bariumsalz wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, in der Mutterlauge konnten keine anderen isomeren Salze entdeckt werden. Das verwendete Bromtoluol musste also so gut wie rein gewesen sein. 1 Th. dieses Salzes löst sich bei 17° in 253 Th. Wasser.

Das Ortho-Ba-Salz ist sehr leicht rein zu erhalten, es entsteht merkwürdigerweise so ausschliesslich aus möglichst reinem flüssigen Bromtoluol und zeigt sich durch seine Krystallform und seinen Krystallwassergehalt so verschieden von sämmtlichen Salzen des Bromsulfotoluols aus krystallisirtem Bromtoluol, dass hierdurch am sichersten der Unterschied des flüssigen und festen Bromtoluols nachgewiesen ist. Das flüssige Bromtoluol kann demnach nicht nur ein mit etwas Toluol verunreinigtes Bromtoluol sein, sondern *das rohe Bromtoluol besteht aus einem festen (Para-) und einem flüssigen (Ortho-) Bromtoluol,* die fast in gleicher Menge darin enthalten zu sein scheinen.

Es ist dieses Salz identisch mit dem von Fr. C. G. Müller (diese Zeitschrift 1870, 450.) ebenfalls aus dem rohen flüssigen, von Post (diese Zeitschrift 1870, 391.) früher aus dem weniger reinen festen Bromtoluol erhaltenen βbromtoluolsulfosaurem Ba.

---

1) Ich werde darauf bei Besprechung des Xylols aus flüssigem Bromtoluol in nächster Zeit zurückkommen. H.

Das Kaliumsalz dieser Sulfosäure wurde bei der später zu besprechenden Oxydation der Sulfosäure in folgender Art gewonnen. Es wurde aus 20 Grm. in Wasser gelösten Ortho-Ba-Salzes das Ba vorsichtig durch SO_4H_2 ausgefällt und die klare Säurelösung mit 20 Grm. Kaliumbichromat und 10 Grm. Schwefelsäure 24 Stunden lang erhitzt. Die dunkelgrüne Flüssigkeit, an der sich ein eigenthümlicher Geruch nach Essigsäure und Valeriansäure (?) wahrnehmen liess, wurde auf dem Wasserbade eingedampft und dann hinreichend mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Barium gesättigt. Aus dem Filtrat krystallisirte Orthobromsulfotoluol-Kalium aus, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus diesem Salze wurde das hier beschriebene Bariumsalz durch Fällen mit Chlorbarium ganz besonders rein erhalten, aus diesem wurde dann das Blei- und Calciumsalz dargestellt.

2. *Orthobromsulfotoluol-Kalium*, $C_6BrH_3.CH_3.SO_2OK + \frac{1}{2}H_2O$. Wie vorher angegeben erhalten, krystallisirt dieses Salz in kleinen, dicken, kurzen, schneeweissen Nadeln, welche ziemlich hart und zu grösseren Gruppen in einander verwachsen sind, es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. *Orthobromsulfotoluol-Blei,* $(C_6BrH_3.CH_3.SO_2O)_2Pb + 2H_2O$. Aus der wässrigen Lösung des Ortho-Ba-Salzes wurde das Ba genau durch SO_4H_2 ausgefällt und die filtrirte klare Säurelösung mit reinem $PbCO_3$ gekocht. Die filtrirte Pb-Salzlösung muss stark verdampft werden, ehe sich Krystalle ausscheiden. Das Salz krystallisirt in zu Büscheln verwachsenen langen, schmalen Tafeln. Das Pb-Salz ist viel löslicher, als das Ba-Salz.

4. *Orthobromsulfotolul-Calcium,* $(C_6BrH_3.CH_3.SO_2O)_2Ca$. Durch Zersetzen einer grösseren Menge Pb-Salz in wässriger Lösung mit H_2S und Kochen der erhaltenen Säurelösung mit feinzerriebenem Doppelspath erhalten, krystallisirt dies Salz nur äusserst langsam aus eingedampfter Lösung in derben, rhombischen, durch Abstumpfung der spitzen Ecken sechsseitigen Tafeln, die mit den Kanten an einander gewachsen sind. Es besitzt einen ausserordentlichen Glanz, ist wasserfrei und bleibt selbst nach 6stündigem Erhitzen auf 185° C. völlig klar und durchsichtig, in Wasser ist es leicht löslich.

4. *Orthobromsulfotoluol - Natrium ,* $C_6BrH_3.CH_3.SO_2ONa + \frac{1}{2}H_2O$. Wennschon dieses Natriumsalz nicht mit der Säure, deren Salze im Vorstehenden beschrieben worden sind, dargestellt ist, so muss dasselbe doch zu der Orthoreihe gehören. Es schied sich nämlich aus den letzten Mutterlaugen des zuerst dargestellten Orthobromsulfotoluol-Ba, dessen Säure der Oxydation entgangen war, im Laufe der Zeit, während vergeblich nach β od. γSalz in den Laugen gesucht wurde, in ausserordentlich grossen, wohl ausgebildeten Krystallen aus. Durch die Analyse, sowie durch das Vergleichen des Salzes mit dem früher von Hübner und Fr. G. C. Müller (diese Zeitschr. 1870, 451.) dargestellten und beschriebenen βNatriumsalze erfuhr man bald, dass das Salz dieses letztere sein musste. Es krystallisirt dasselbe in grossen, schönen, derben, rhomboidalen Tafeln mit abgestumpften

Kanten und ist leicht löslich in Wasser. Die Entstehung dieses Salzes ist einer Verunreinigung des $BaCO_3$ mit Na_2CO_3 zuzuschreiben.

Es sei hier nochmals das Ergebniss dieser Untersuchung des flüssigen Orthobromtoluols hervorgehoben. 1. Aus dem flüssigen Bromtoluol entstehen nicht die Sulfosalze, die unter gleichen Umständen aus dem krystallisirten Bromtoluol entstehen. Das flüssige Bromtoluol kann also nicht ein nur wenig verunreinigtes krystallisirtes Bromtoluol sein, sondern es ist ein *neues*, mit dem krystallisirten Bromtoluol isomeres Bromtoluol, wie dies schon früher (diese Zeitschr. N. F. 7, 233.) vermuthet wurde. Dies neue Bromtoluol ist ferner auffällig verschieden von dem flüssigen Bromtoluol, welches Wroblevsky aus Acetbromtoluidin dargestellt hat, unser Bromtoluol scheint auch nicht mit kleinen Mengen von diesem vermischt zu sein, da wir nur eine Sulfosalzreihe erhielten, die *nicht* mit einer der drei Salzreihen von Wroblevsky (diese Zeitschr. N. F. 7, 6.) übereinstimmt.

2. Aus diesem flüssigen Bromtoluol entstehen nicht mehrere Bromsulfotoluole, sondern nur *ein* Bromsulfotoluol, jedenfalls tritt dieses eine in ungemein überwiegender Menge auf. Es ist daher wahrscheinlich, dass in diesem flüssigen Bromtoluol ein Wasserstoffatom zur Vertretung durch die Sulforylgruppe besonders geeignet ist.

Oxydation des Bromsulfotoluols aus flüssigem Bromtoluol. Wenn die der Bildungsweise der Bromsulfotoluole entsprechende Annahme richtig ist, dass in den Bromsulfotoluolen das Brom und die Sulforylgruppe im Benzol stehen, so muss eine solche Bromsulfotoluolverbindung durch Oxydation in eine Bromsulfobenzoesäure übergeführt werden, steht dagegen das Brom oder die Sulforylgruppe im Methyl, so würde bei gleicher Behandlung nur eine Sulfobenzoesäure oder Brombenzoesäure erhalten werden.

Zur Anstellung der folgenden Versuche war es zunächst nothwendig, eine hinreichende Menge von reinem Orthobromsulfotoluol darzustellen. Es wurde daher aus annähernd reinem, flüssigen, bei 181—182° siedendem, mit Natrium behandelten Bromtoluol das reine mit $2H_2O$ krystallisirende Baryumsalz dargestellt. Es sei hier bemerkt, dass aus den Mutterlaugen dieses Orthosalzes schliesslich eine kleine Menge eines Salzes erhalten wurde, das wegen seiner eigenthümlichen Form für das von Post beschriebene αBa-Salz, aus krystallisirtem Bromtoluol gehalten werden konnte. Die Bariumbestimmung zeigte, dass es ein Bromsulfo-Ba war, der schwankende Wassergehalt sprach für ein Gemisch isomerer Salze.

Das Ortho-Ba-Salz wurde mit SO_4H_2 in wässriger Lösung zersetzt, der $BaSO_4$ abfiltrirt und das reine Orthobromsulfotoluol durch Verdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade als wenig zerfliessliche, krystallinische Masse erhalten. Die Oxydation dieser Säure macht Schwierigkeiten, da sie nur langsam vor sich geht, wie dies bei einer Orthoverbindung zu erwarten war. Ein grosser Theil der Säure verbrannte fast immer zu Kohlensäure und *Essigsäure,* dies letztere

erfolgte namentlich, als die Oxydation mit reiner Chromsäure (1 Th. Chromsäure 4 Th. H_2O auf $^1/_2$ Th. Säure) ausgeführt wurde.

Das beste Verfahren ist, die Säure mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter SO_4H_2 zu oxydiren. Auf die aus 20 Grm. reinem βBa-Salz erhaltene Menge Orthobromsulfotoluol wurden 20 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 10 Grm. SO_4H_2, die letztere verdünnt mit 40 Grm. H_2O, genommen. Die Oxydation wurde in einem Kolben am Rückflusskühler vollführt, es dauerte etwa 12 Tage, bis die Flüssigkeit rein grün gefärbt war. Der Kolbeninhalt zeigte in auffälliger Weise einen starken Geruch nach Essigsäure. Um die letztere zu ermitteln, wurde die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt destillirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit Na_2CO_3 gesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Natronsalz mit Arsensäure im Röhrchen erhitzt, gab sogleich den Geruch des Diarsentetramethyls, mit SO_4H_2 erwärmt, bemerkte man den stechenden Geruch nach Essigsäure, nach Zusatz von Alkohol zu diesem sauren Gemisch trat der bekannte Geruch des Essigsäureäthers auf.

Das, als Rückstand im Destillirkolben gebliebene, dunkelgrün gefärbte Oxydationsgemisch wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit reinem kohlensauren Barium gekocht. Die von dem schmutzig grün gefärbten Niederschlage abfiltrirte klare, schwach gelblich gefärbte Salzlösung wurde stark eingeengt. Es schieden sich bald Krystalle ab, die als das Kaliumsalz von unoxydirt gebliebenem Orthobromsulfotoluol erkannt wurden. Die Krystalle wurden abfiltrirt, die Lauge von Neuem eingedampft und mit Weingeist versetzt, worauf sich abermals Orthobromsulfotoluol-Kalium ausschied und abfiltrirt wurde. Die goldgelb gefärbte Salzlauge wurde dann stark eingedampft und als sie selbst nach mehrtägigem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte, über Schwefelsäure eingedampft. Aeusserst langsam bildeten sich nun in dieser Lauge grosse naphtalinartige Blättchen, die vorsichtig gesammelt und dann einmal aus Wasser umkrystallisirt, als das Kaliumsalz der Bromsulfobenzoesäure durch die Analyse erkannt wurden. Von dem K-Salz ausgehend, wurden die andern Salze dargestellt.

1. *Saures Orthobromsulfobenzoesaures Kalium*, $C_6H_3Br.SO_2OK.COOH + {}^1/_2H_2O$. Das Salz krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, naphtalinartigen, zarten Blättern, welche die Flüssigkeit fächerartig durchwachsen und sehr löslich sind.

2. *Neutrales Orthobromsulfobenzoesaures Barium*, $C_6H_3Br.SO_2O.COO.Ba + 2H_2O$. Durch vorsichtiges Erwärmen des trockenen K-Salzes mit concentrirter reiner Schwefelsäure und durch Ausziehen dieses Gemisches mit Aetherweingeist erhält man eine Lösung der freien Säure und durch Kochen derselben mit $BaCO_3$ das Ba-Salz. Das Ba-Salz scheidet sich erst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure aus seiner syrupsdicken wässrigen Lösung in undeutlich krystallisirenden zerfliesslichen Schuppen ab. Nach vielen Versuchen gelang es, das Salz nach Zusatz von so viel starkem Alkohol, bis der

anfangs entstehende und sogleich wieder verschwindende, weisse Niederschlag ein bleibender wurde, gut krystallisirt zu erhalten, besonders wenn man dann noch über die Salzlösung Alkohol schichtete. Die dann sich ausscheidenden Krystalle bilden lange, farblose, glänzende, äusserst feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die in Wasser und Weingeist ausserordentlich leicht löslich sind. Das Salz verliert schon beim längern Liegen über Schwefelsäure einen Theil seines Krystallwassers.

3. *Neutrales Orthobromsulfobenzoesaures Blei*, $C_6H_3Br.SO_2O.COOPb + 2H_2O$. Das Bariumsalz in wässriger Lösung mit SO_4H_2 gekocht, die saure Flüssigkeit mit $PbCO_3$ behandelt und die Lösung eingedampft, gab das Bleisalz in zarten, kleinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche zerriebenem Asbest sehr ähneln.

4. *Neutrales Orthobromsulfobenzoesaures Calcium*. Durch Kochen der bei der Analyse des Pb-Salzes gewonnenen Lösung der freien Säure mit Doppelspath wurde das Ca-Salz dargestellt. Es bildet lange seidenglänzende Nadeln von überaus grosser Löslichkeit.

Verhalten der Wärme zu Bromtoluolsulfamid. Zur Entscheidung der Frage, ob durch die Einwirkung höherer Wärmegrade auf das Bromsulfotoluol eine Umlagerung im Molekül eintreten kann und so hier eine Verbindung in eine isomere überzugehen vermag, wurde folgender Versuch mit dem βParabromsulfotoluol aus krystallisirtem Bromtoluol angestellt. Findet eine Umlagerung statt, so muss aus einer hoch erhitzten Toluolsulfosäure ein Amid entstehen, das wahrscheinlich einen andern Schmelzpunkt zeigen würde, als ein aus derselben, aber nicht erhitzten Säure erhaltenes Amid, ebenfalls verschieden müssten sich die Salze der erhitzten und nicht erhitzten Säure verhalten.

Aus einer grösseren, durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig gleichförmig krystallisirten Menge des βparabromtoluolsulfosauren Bariums, dessen Reinheit durch seine Analyse festgestellt worden war, schieden wir die Säure ab und erhitzten die eine Hälfte der festen fast farblosen, wenig zerfliesslichen Säure 6 Stunden lang auf 185°. Diese erhitzte Säure wurde wieder in 2 Theile getheilt und der eine in das Amid, der andere in das Bariumsalz übergeführt.

Da wir zur weiteren Untersuchung noch Amid und Bariumsalz brauchten, so theilten wir die zweite Hälfte des *nicht erhitzten* reinen βParabromsulfotoluols gleichfalls in zwei Theile, der eine Theil wurde amidirt, der andere Theil in das Ba-Salz übergeführt. Das Sulfamid dieser nicht erhitzten Säure wurde, wie das erstere, aus Wasser in zolllangen, feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Schmelzpunkt 166—167° C. Das Bariumsalz war von dem aus der hocherhitzten Säure dargestellten in seinem Ansehen nicht zu unterscheiden.

Der gleiche Schmelzpunkt der beiden Sulfamide, die gleiche Krystallform, sowie der völlig übereinstimmende Wassergehalt der zwei Salze aus der erhitzten und nicht erhitzten Säure bewiesen,

dass die Einwirkung jener hohen Temperatur auf die Atomstellung in dem βParabromsulfotoluol keinerlei Einfluss hat.

Da wir stets bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bromtoluol jede Erhitzung bis gegen 100° vermieden haben und sich alle unsere Sulfosäuren sehr beständig zeigten, so ist anzunehmen, dass allgemein wie in diesem Fall, die Wärme bis gegen 100° isomere Umlagerungen der Bromsulfotoluole nicht hervorruft.

Parabromtoluol kryst. Schmelzp. 28°,5 Siedep. 185°,2		*Metabromtoluol* aus Acetbromtoluidin flüssig, Siedep. 182° (Wroblevsky).			*Orthobromtoluol* aus Brom und Toluol flüssig, Siedep. 181°
$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O) = A$					
αReihe	βReihe	αReihe	βReihe	γReihe	αReihe
1) $A_2Ba + 7H_2O$	$A_2.Ba + H_2O$	$A_2.Ba + H_2O$	$A_2.Ba + {}^1/_2H_2O$	$A_2Ba + 2{}^1/_2H_2O$	$A_2Ba + 2H_2O$
2) $A_2Pb + 3H_2O$	$A_2Pb + 3H_2O$	—	$A_2Pb + 3H_2O$	—	$A_2Pb + 2H_2O$
3) $A_2Sr + 7H_2O$	—	—	—	—	—
4)	$A_2Ca + 4H_2O$	—	$A_2Ca + 2{}^1/_2HO$	—	A_2Ca
$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2.NH_2$ Bromtoluolsulfamide					
Schmelzp. 151°,5	Schmelzp. 166°,5	—			Schmelzp. 133°,5
$C_6H_4Br.COOH$ Brombenzoesäuren					
Schmelzpunkt 251°		Schmelzpunkt 155°			Schmelzpunkt 137°.

Einwirkung von Jodblei auf einige essigsaure Salze. Von D. Tommasi. Nach ihrem Verhalten zu Jodblei kann man die essigsauren Salze in 2 Gruppen eintheilen:

1) solche, welche sich mit dem Jodblei verbinden. Hierzu gehört nur ein Salz, nämlich das Kaliumsalz.

2) solche, welche durch Wechselzersetzung auf das Jodblei einwirken. Das ist der Fall beim essigsaurem Kupfer und essigsaurem Quecksilber.

3) solche, welche auf Jodblei nur als einfaches Lösungsmittel wirken. Dahin gehören die Salze von Natrium, Ammonium, Lithium, Calcium, Baryum, Magnesium, Zink, Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Aluminium und Uran. (Compt. rend. 74, 125.)

Ueber die Bereitung von Ozon in concentrirtem Zustande. Von A. Houzeau. Nachdem Versuche über die dunkle Electrisirung des Sauerstoffs oder der Luft den Verf. die günstigen Bedingungen der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon kennen gelehrt haben, hat er mehrere Apparate construirt, welche bei einer bestimmten electrischen Intensität das Maximum von Ozon liefern. Der einfachste dieser Apparate, welchen er Ozonisator (ozoniseur) nennt, besteht aus einer gewöhnlichen engen Gasleitungsröhre, in deren Innern sich ein Draht aus Kupfer, Blei oder besser Platin von 0,4—0,6 Meter Länge befindet. Das eine Ende dieses Drahtes geht durch eine seitliche Oeffnung im oberen Theil der Röhre aus derselben hinaus. Die Oeffnung wird mit Wachs oder vor der Lampe geschlossen. Das Aeussere der Röhre ist da, wo der innere Draht hindurchgeht, mit einem anderen Draht von demselben Metall und nahezu derselben Länge umwickelt. Diese beiden Drähte, in Verbindung mit den Polen eines Rumkorff'schen Apparates, der Funken von 2—3 Centim. giebt, in Verbindung gesetzt, bewirken sofort eine starke Ozonisirung des Sauerstoffs oder der Luft, welche langsam die Röhre durchstreicht. Diese Röhre kann mit jedem Sauerstoffentwicklungs-Apparat verbunden werden. Man entwickelt so Sauerstoff und erhält concentrirtes Ozon. Es ist leicht, so Sauerstoff zu erhalten, der im Liter 60—120 Milligrm. Ozon enthält, je nachdem ob man bei +15° bis —30° operirt. Dies Verhältniss kann noch vergrössert werden und in einer Note bemerkt der Verf., dass er einen Apparat besitzt, der bis zu 188 Milligrm. Ozon im Liter liefert. (Compt. rend. 74, 256.)

Gleichzeitige Destillation von Wasser und Butyljodür. Von Is. Pierre. Wenn man Butyljodür bei Gegenwart von Wasser destillirt, so findet bei 97°, also 26°,5 unter dem Siedepunkte des Jodürs, das Sieden statt und diese Temperatur bleibt constant, so lange die beiden Flüssigkeiten noch zusammen in dem Destillationsgefäss sich befinden. Sie scheint unabhängig von dem relativen Verhältniss der beiden Flüssigkeiten zu sein. Das Destillat enthält die beiden Körper im Verhältniss 21 Th. Wasser zu 79 Th. Jodür und dieses Verhältniss ist ganz unabhängig von den Quantitäten beider Flüssigkeiten im Destillationsgefäss. Aehnlich verhält sich das Jodäthyl. Das Gemenge mit Wasser siedet constant bei 66°, während das Jodür für sich bei 90° siedet. Das Destillat enthält aber kaum 3—4 Proc. Wasser. (Compt. rend. 74, 224.)

Ueber die Umwandlung des Phenols in Basen. Von L. Dusart und Ch. Bardy. 150 Grm. Phenol, 50 Grm. Salmiak und 25 Grm. rauchender Salzsäure wurden 30 Stunden auf 310—320° erhitzt. Dabei hatte die Flüssigkeit weder ihre Farbe verändert, noch war ein Gas entstanden. Der

Röhreninhalt wurde, um den Salmiak zu entfernen, filtrirt und das Filtrat nach dem Zusatz von Kalilauge destillirt. Das Destillat trennte sich beim Schütteln mit Salzsäure in 2 Schichten, die untere ölige war Phenylchlorür (Monochlorbenzol), die wässerige enthielt Anilin. Der Rückstand in der Retorte wurde nach dem Erkalten filtrirt und so eine weisse krystallinische Substanz erhalten, welche nahezu reines Diphenylamin war. Von diesen drei Substanzen tritt das Anilin immer nur in kleiner Menge, das Diphenylamin als das Hauptprodukt auf. Die Verf. nehmen an, dass bei der Reaktion zunächst durch Einwirkung der Salzsäure auf das Phenol C_6H_5Cl entstehe, dieses auf den Salmiak unter Bildung von salzsaurem Anilin einwirke und letzteres durch überschüssiges C_6H_5Cl gleich weiter in Diphenylamin verwandelt werde.

Berthelot hat durch Erhitzen von Methylalkohol mit Salmiak auf 320° Methylamin erhalten, aber immer nur in sehr geringer Menge. Die Verf. haben diesen Versuch unter Zusatz von rauchender Salzsäure wiederholt und eine grosse Ausbeute an salzsaurem Methylamin, ungefähr 1/3 von der Menge des angewandten Salmiaks erhalten. (Compt. rend. 74, 188.)

Synthese der Oxalursäure. Von L. Henry. Das Aethyloxyoxalylchlorid reagirt auf den Harnstoff wie die Säurechloride im Allgemeinen. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, sie ist sehr energisch und von starker Wärmeentwicklung begleitet. Es entwickelt sich keine Salzsäure, denn dieselbe bleibt mit dem Harnstoff verbunden; man muss daher das doppelte der theoretischen Menge anwenden, sonst bleibt ein Theil des Aethyloxyoxalylchlorids unzersetzt. Man erhält bei diesem Versuch eine krystallinische harte Masse, welche man nach dem Erkalten mit Wasser oder Alkohol behandelt, worin sich der Ueberschuss des Harnstoffs löst und das Produkt zurückbleibt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, erhält man das *oxalursaure Aethyl*, $NH_2.CO.NH(CO.CO.OC_2H_5)$, in weissen seidenartigen, dünnen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus Alkohol scheidet es sich als weisses krystallinisches Pulver aus. Der Körper ist geschmacklos. Er ist wenig löslich in kaltem, viel mehr in warmem Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Säuren, Alkalien und Ammoniak lösen ihn leicht auf. Wenn man die Verbindung erhitzt, schmilzt sie bei 160—170°, indem sie sich unter Aufschäumen zersetzt; es entweicht *Oxamethan*, oder seine Zersetzungsprodukte, und es bleibt ein fester Rückstand von Cyanursäure: $NH_2.CO.NH\,CO.CO.OC_2H_5) = NH_2\,CO.CO.OC_2H_5 + COHN$. Der Oxalursäureäther zersetzt sich leicht beim Kochen mit Wasser, wobei wahrscheinlich Oxalursäure entsteht. Beim Umkrystallisiren des Oxalursäureäthers erhält man Mutterlaugen, welche sauer reagiren und einen sauren Geschmack besitzen. Die Analyse des beim Verdampfen derselben erhaltenen Körpers giebt Zahlen, welche sich der Zusammensetzung der Oxalursäure nähern. Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Zeit auf 100°, so erhält man Oxaluramid. Verf. hat ohne Erfolg versucht, Oxalursäure durch Erhitzen von Oxamethan mit Harnstoff auf 140—150° zu erhalten: Es bildet sich Cyanursäure und andere Produkte, aber kein Oxalursäure-Aethyl.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 644)

Vorläufige Mittheilung über Bioxybenzoesäure. Von Max Ascher. Zur Darstellung von Bioxybenzoesäure von bestimmt feststehender Constitution schien es vor Allem wichtig, von einem sicher als einheitlich charakterisirten Triderivate des Benzols auszugehen. Ein solches ist die Sulfosäure des 1,4 Nitrotoluols $C_6H_3.CH_3.SO_3H.NO_2$, welche von Beilstein und Kuhlberg durch Behandeln von festem Nitrotoluol mit rauchender

Schwefelsäure erhalten wurde, und welche, wie diese Forscher ausdrücklich nachgewiesen haben, eine einzige, keine Isomeren enthaltende Verbindung ist. Geht man von diesem Triderivate des Benzols aus, so hat man, um zu einer Bioxybenzoesäure zu gelangen, — die Nitro- und Sulfogruppe in demselben durch OH zu ersetzen, und endlich die Methylgruppe zu Carboxyl zu oxydiren. Um indessen die Constitution der so zu erhaltenden Bioxybenzoesäure zu kennen, war es zunächst erforderlich, die Constitution der Nitrotoluolsulfosäure aufzuklären. Da die Stellung der NO_2- zur CH_3-Gruppe in dieser Säure (1,4) bekannt ist, so blieb nur noch die Stellung der Sulfo- zur CH_3-Gruppe zu bestimmen übrig. Zu diesem Zweck wurde die nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Nitrotoluolsulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt, in welcher letzterer die Stickstoffgruppe nach der Methode von Griess durch Wasserstoff ersetzt wurde. Dies gelingt leicht, wenn man die Diazoverbindung, welche Verf. durch Behandlung der fein gepulverten Amidosäure mit salpetriger Säure unter Alkohol erhielt, mit absolutem Alkohol unter dem Drucke einer Quecksilbersäule von ungefähr 320 Millim. kocht. Die Verbindung löst sich dabei unter Entwicklung von Stickstoff und brauner Färbung, und man erhält eine Toluolsulfosäure, deren Kalisalz durch Schmelzen mit Kalihydrat zuerst in ein Kressol und dann weiter durch Oxydation in eine Oxybenzoesäure verwandelt wurde. Dabei geht die Vertretung des Schwefelsäurerestes durch OH ziemlich glatt vor sich und man erhält ein flüssiges Kressol. Es schien Verf. rathsam, dies Verfahren an dieser Stelle zu unterbrechen, das Kressol durch Ausziehen der Schmelze mit Aether zu gewinnen und sodann durch nochmaliges Schmelzen mit Kali die Oxydation des Methyl zu Carboxyl zu bewirken. Man erhält so eine Säure, die sich sofort durch ihre schöne Eisenreaktion als Salicylsäure ausweist. Die Säure wurde dadurch gereinigt, dass man den Aetherauszug mit kohlensaurem Ammoniak schüttelte, wobei das noch unangegriffene Kressol unverändert in der ätherischen Lösung bleibt. Die ammoniakalische Lösung wurde dann angesäuert und ihr die Salicylsäure wieder durch Aether entzogen. Darauf wurde dieselbe der Sublimation unterworfen und so in schönen, zolllangen, blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 155° C. gefunden wurde, die mit Eisenchlorid die tiefviolette Färbung zeigten und deren Zusammensetzung der Formel $C_7H_6O_3$ entsprach. Aus diesem Versuche ergiebt sich mit Bestimmtheit, dass die Stellung der Methyl- zur Sulfogruppe in der Sulfosäure des festen Nitrotoluol 1,2 ist, und, da die Nitrogruppe gegen die CH_3-Gruppe die Stellung 1,4 besitzt, so ergiebt sich die Constitution dieser Nitrotoluolsulfosäure zu 1, 2, 4. Um dieselbe in eine Bioxybenzoesäure überzuführen, wurde ähnlich wie bei erstem Versuche verfahren, die Nitrosulfosäure in die Amidosäure und diese in die Diazoverbindung übergeführt. Letztere ist eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindung, die gegen Alkalien ziemlich beständig ist und beim Erhitzen auf Platinblech schwach verpufft. Kocht man diese mit Wasser, so entsteht unter Stickstoffentwicklung eine Kressolsulfosäure. Hieraus erhält man die Bioxybenzoesäure, wenn man das Kalisalz mit KOH schmilzt, indem gleichzeitig der Schwefelsäurerest durch OH vertreten und die CH_3-Gruppe zu COOH oxydirt wird. Durch Schütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man eine in Nadeln krystallisirende Säure, die noch phenolartige Verunreinigungen enthält. Man nimmt nun den Aetherrückstand mit Wasser auf, filtrirt vom ungelösten, und setzt zur Lösung etwas essigsaures Blei. Hierauf wird das Blei wieder durch H_2S ausgefällt, wobei gleichzeitig alle Verunreinigungen mit zu Boden gerissen werden. Das Filtrat ist eine farblose Flüssigkeit, der man durch Aether die Säure entzieht. Sie krystallisirt hieraus in sternförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. Wasser. Dieselbe ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, giebt mit Eisenchlorid eine schöne rothbraune Färbung und schmilzt krystallwasserhaltig bei 148°. Trocknet man die Säure bei 120°, so verliert sie alles Krystallwasser und schmilzt nun bei 194°. Sie lässt sich leicht subli-

miren und man erhält kleine weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt (194°) zeigen. Das Bariumsalz $(C_7H_5O_4)_2Ba$ krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 649.)

Ueber die Constitution der Chrysanissäure. Von H. Salkowski. Wie Verf. kürzlich mitgetheilt hat, geht die Chrysanissäure bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine Oxysäure von der Zusammensetzung der Dinitrooxybenzoësäure über. Die zweibasische Natur derselben hat Verf. durch Darstellung zweier Reihen von Salzen und beider Aether nachgewiesen. Einbasisches Kalisalz $C_6H_2(NO_2)_2OHCOOK$. Zweibasisches Kalisalz $C_6H_2(NO_2)_2OKCOOK + {}_2H_2O$. Einbasisches Barytsalz $(C_6H_2(NO_2)_2OHCOO)_2Ba + 5H_2O$. Zweibasisches Barytsalz $(C_6H_2(NO_2)_2OCOO)_2Ba_2 + 7H_2O$. Ein einbasisches Silbersalz ist nicht zu erhalten. Der *Monoäthyläther*, $C_6H_2(NO_2)_2OHCOO(C_2H_5)$, bildet sich durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Aus seinen weiter unten zu beschreibenden Verbindungen abgeschieden färbt er sich am Lichte nicht gelb, welche Eigenschaft sonach nur der nicht ganz reinen Substanz zuzukommen scheint; auch liegt der Schmelzpunkt des reinen Aethers etwas höher als früher angegeben, nämlich bei 87°. Der *Monoäthyläther* zeigt noch wie die einbasischen Salze das Verhalten einer Säure, er giebt beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilösung eine durchaus beständige Verbindung von der Formel $C_6H_2(NO_2)_2OKCOO(C_2H_5)$, aus welcher man durch Wechselzersetzung das Silbersalz $C_6H_2(NO_2)_2OAgCOO(C_2H_5)$ erhalten kann. Beide lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, Säuren scheiden aus der Lösung den oben beschriebenen Aether ab. Der *Diäthyläther* bildet sich beim Behandeln des Silbersalzes der Dinitrooxybenzoësäure mit Jodäthyl, er entsteht auch auf gleiche Weise aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers, nicht aber aus dem Kalisalz desselben. Er bildet fast farblose, glänzend schmale Blättchen, die bei 59° schmelzen. Durch Behandlung mit den wässrigen Lösungen der Alkalien oder durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird er wie der Monoäthyläther unter Rückbildung der Säure zersetzt, mit kalter alkoholischer Kalilösung giebt er eine schöne fuchsinrothe Lösung, welche sich bei längerem Stehen ebenfalls unter Abscheidung von dinitrooxybenzoësaurem Kali zersetzt, aber beim Einleiten von Salzsäuregas wieder den Diäthyläther giebt; also wohl als eine Lösung von äthyldinitrooxybenzoësaurem Kali anzusehen ist. In fester Form ist dasselbe nicht zu erhalten. *Ammoniak führt den Diäthyläther in Chrysanissäure über. Andrerseits bildet sich beim Kochen von Chrysanissäure oder Chrysanissäureäther mit Alkalien unter Entwicklung von Ammoniak Dinitrooxybenzoësäure.* Durch dieses Verhalten, welches jeden Zweifel über die Anwesenheit der Amidogruppe in der Chrysanissäure beseitigt, reiht sich die Dinitrooxybenzoesäure vollständig der Pikrinsäure,[1]) die Chrysanissäure dem Pikramid an. Die Chrysanissäure (Dinitroamidobenzoësäure) steht also zur Benzoësäure in ganz ähnlicher Beziehung wie das Pikramid (Trinitroamidobenzol) zum Benzol, sie verhält sich einerseits wie eine Säure, andrerseits wie ein Säureamid. Durch die Anwesenheit zweier Nitro- und einer Carboxylgruppe ist der basische Charakter der

---

1) Die noch nicht versuchte Bildung des Pikramids aus Pikrinsäureäther gelingt sehr leicht, wenn man eine alkoholische Lösung von Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäureäther setzt. Der entstehende Niederschlag, welcher bei Anwendung nicht zu concentrirter Lösungen krystallinisch ist, schmilzt bei 186—187°. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bildet das so erhaltene Pikramid glänzend gelbe Tafeln, die ebenfalls bei 186—187° schmelzen und bei der Verbrennung die richtigen Zahlen geben.

Amidogruppe vollständig verdeckt, die Chrysanissäure bildet mit Säuren keine Verbindungen. Die aus der Chrysanissäure entstehende Dinitrooxybenzoësäure steht zu den verschiedenen isomeren Oxybenzoësäuren in derselben Beziehung, wie die Pikrinsäure zum Phenol. Sie reiht sich ihnen noch darin an, dass beim Behandeln mit Salzsäuregas das Aethyl nur in die Carboxylgruppe tritt, aber sie unterscheidet sich von ihnen wesentlich durch die Beständigkeit der salzartigen Verbindungen des Monoäthyläthers und durch die Leichtigkeit, mit welcher im Diäthyläther beide Aethylgruppen durch Alkalien herausgenommen werden: Eigenschaften, die auf den durch die Nitrogruppen bedingten sauren Charakter der Hydroxylgruppe deutlich genug hinweisen. Die Chrysanissäure ist unter den Bedingungen ihrer Bildung *für sich* unbeständig, sie geht bei halbstündigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure vollständig in Pikrinsäure über. Die so erhaltene Pikrinsäure schmolz bei 119°, ihre Pyrenverbindung bei 217° (denselben Schmelzpunkt zeigte die aus käuflicher Pikrinsäure dargestellte Verbindung), das Kalisalz enthielt 14,21 Proc. K. (ber. 14,64).

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 652.)

Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs Von C. Liebermann und W. A. van Dorp. Um über die Constitution des Cochenillefarbstoffs Aufschluss zu erlangen, hielten die Verf. für nothwendig, vor allen Dingen die Natur der Nitrokokkussäure, als des am besten bekannten Zersetzungsprodukts des Farbstoffs aufzuklären. Diese Säure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Farbstoff und besitzt nach Warren de la Rue die Formel $C_8H_5(NO_2)_3O_3$. Da sie, wie schon derselbe Chemiker nachwies, zwei Atome Basis sättigt, so kann sie nicht das Nitroprodukt einer der isomeren Methoxybenzoësäuren sein; wohl aber könnte sie sich, wie Strecker vermuthet, von einer Kresotinsäure ableiten, falls überhaupt die bisher gebräuchliche Formel die Molekulargrösse der Säure richtig bezeichnet. Die Nitrokokkussäure lässt sich, wie wir gefunden haben, sehr leicht in beliebiger Menge gewinnen, wenn man an Stelle des mühsam darzustellenden Cochenillefarbstoffs ein technisches Präparat, den Cochenillekarmin zum Ausgangspunkt nimmt. Trägt man den fein gepulverten Carmin in kochende Salpetersäure von 1,37 allmälig ein, so lange die heftige Entwicklung rother Dämpfe andauert, so erstarrt bei mässigem Eindampfen die ganze Masse zu einem Brei von Oxal- und Nitrokokkussäurekrystallen, die sich durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser, wobei die Oxalsäure in Lösung bleibt, trennen lassen. Die Nitrokokkussäure wird so leicht chemisch rein in grossen silberglänzenden Platten erhalten.

Erhitzt man diese Säure im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 180°, so entweicht beim Oeffnen eine bedeutende Menge Kohlensäure. Am Boden des Gefässes findet sich bei noch nicht völlig abgekühltem Rohr ein gelbes, zu Nadeln erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Wasser trennt man von etwaigen kleinen Mengen unveränderter Nitrokokkussäure, welche in diesem Mittel leichter löslich ist, während die neue Substanz in langen, gelben Nadeln ausfällt Dieselbe hat die Zusammensetzung des Trinitrokressols: $C_7H_4(NO_2)_3.OH$ und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit dem überein, was Duclos über das von ihm aus dem Kressol des Steinkohlentheers dargestellte Trinitrokressol angiebt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°. Das Kalisalz, $C_7H_4(NO_2)_3OK$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln. Demnach ist die Nitrokokkussäure eine der isomeren Trinitrokresotinsäuren, da aber diese bisher nicht von einer der bekannten Kresotinsäuren aus dargestellt worden sind, so lässt sich noch nicht durch Vergleich entscheiden, von welcher derselben sie abstammt. Das Zerfallen der Nitrokokkussäure mit Wasser geschieht nach folgender Gleichung: $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_5(NO_2)_3O + CO_2$. Dieselbe Zerlegung tritt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° ein, eine Substitution der Nitrogruppe durch Chlor findet dabei nicht statt. Aus der Bildung der auf Kressol

zurückgeführten Nitrokokkussäure ergiebt sich, dass der Cochenillefarbstoff mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthält. Um denjenigen Theil des Karminmoleküls, welcher bei der Spaltung mit Salpetersäure zur Bildung der Nitrokokkussäure Veranlassung giebt, von der störenden oxydirenden und nitrirenden Wirkung der Salpetersäure frei zu erhalten, haben Verf. versucht, eine Spaltung des Farbstoffs mit concentrirter Schwefelsäure herbeizuführen. Es liess sich erwarten, dass hierbei wie bei der Opiansäure loser an den Benzolkern angelagerte Gruppen abgespalten werden und die Reste zu einer Art Rufigallussäure zusammentreten würden, aus deren Zusammensetzung sich Rückschlüsse auf den Benzoesäurerest im Farbstoff ziehen liessen. Erwärmt man in concentrirter Schwefelsäure gelösten Cochenillekarmin, so geht bei 120° die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit unter CO_2- und SO_2-Entwicklung in Violett über. Nachdem man eine Zeit lang die Temperatur auf 140—150° erhalten hat, wird durch Eingiessen in Wasser der neue Farbstoff als braune Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen zieht man mit kochendem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung des Farbstoffs. Dieser, welchen Verf. *Ruficoccin* nennen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, wodurch er sich von der Carminsäure und dem Karminroth unterscheidet, er löst sich mit schön gelber Fluorescenz in Alkohol, ist in rothen Dämpfen, die sich zu gelbrothen Nadeln verdichten, theilweise sublimirbar und färbt Beizen in ähnlicher Weise, aber mit weniger glänzenden Farben wie Cochenille an. Aus der Analyse ergab sich seine Formel als $C_{16}H_{12}O_6$. Nach der Entstehung und dem Verhalten des Ruficoccins, welche dem der Rufigallussäure und des vom Anthracen sich ableitenden Opiansäurefarbstoffs $C_{14}H_8O_6$ sehr nahe kommen, glauben Verf., dass dasselbe den Complex des Dimethylanthracens enthält und die Constitution $C_{14}H_2(CH_3)_2(OH)_4O_2$ besitzt. Das Ruficoccin giebt mit glühendem Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff in farblosen Blättchen, der mit Pikrinsäure eine bei 190° schmelzende Verbindung liefert.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 655.)

Ueber die Bildung von Cymol aus Terpentinölhydrat. Von Ph. Barbier. Wenn man 1 Aeq. krystallisirtes Terpentin, $C_{10}H_{10}O_2 + H_2O$, mit 2 Aeq. Brom behandelt, entsteht eine halbflüssige, schwach gelb gefärbte Bromverbindung und zugleich bildet sich Wasser und Spuren von Bromwasserstoffsäure. Die Bromverbindung zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von viel Bromwasserstoffsäure und Bildung eines Kohlenwasserstoffs, welcher durch Kochen mit Kalihydrat am Rückflusskühler gereinigt wurde. Derselbe siedete bei 176—179°, hatte bei 15° das specif. Gew. 0,864 und besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des Cymols aus Campher.

(Compt. rend. 74, 194.)

Beobachtungen in der Allylgruppe. Von A. Oppenheim. 1. *Einwirkung von Chlor auf Trichlorallyl.* In der Absicht, die Substitutionsprodukte des Trichlorallyls $C_3H_5Cl_3$ mit Körpern zu vergleichen, die sich aus dem Allylen bilden, liess Verf. schon vor mehreren Jahren Chlor auf Trichlorallyl einwirken. Die Reaktion ist eine so träge, dass nach und nach alle die Hülfsmittel zugezogen wurden, welche sie zu unterstützen vermögen. Während einer Woche ward bei anhaltendem Sonnenschein auf dem Dache der medicinischen Schule in Paris, bei Anwesenheit von Jod und unter Erwärmung, trocknes Chlorgas durch einen langhalsigen Kolben geleitet, welcher das Trichlorallyl enthielt und mit einer aufsteigenden Kühlröhre versehen war. Die Wände bedeckten sich allmälig mit Krystallen und die zurückbleibende Flüssigkeit siedete nur wenig oberhalb des Siedepunktes des Trichlorallyls (155°), ohne dass ein constant höher siedendes Produkt daraus zu gewinnen gewesen wäre. Die mehr als ein Millimeter

langen und ungefähr ebenso breiten farblosen Krystalltafeln zeigten den kampherartigen Geruch eines Chlorkohlenstoffs. Ihre Menge war so klein, dass man fürchten musste, Reinigung und Kohlenstoffbestimmung würden sie völlig absorbiren. Aus Aether umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 168° und den Siedepunkt 187°. Diese Werthe nähern sich so sehr denen, welche für das Perchloräthan, C_2Cl_6, angegeben werden (nämlich 160° [1]) und 182°), dass die Voraussetzung, man habe es hier mit dem nächst höheren Homologen C_3Cl_8 zu thun, sehr an Wahrscheinlichkeit verlor. Die bisher allein bekannten homologen Chlorkohlenstoffe CCl_4 (Siedepunkt 77°) und C_2Cl_6 zeigen einen Siedepunktsunterschied von 105°. Die Dampfdichte und Chlorbestimmung warfen jene Voraussetzung über den Haufen. Die Dampfdichte des fraglichen Körpers auf Luft bezogen ergab sich (im Anilindampf genommen) = 7.85 und die von C_2Cl_6 = Perchloräthylwasserstoff ist der Theorie nach = 7.76. Die Chlorbestimmungen und Krystallform bestätigen diese Formel.

2. *Jodallylquecksilber und Darstellung des Diallyls.* Es entsteht bekanntlich durch Zusammenschütteln von Quecksilber und Jodallyl. Um den Prozess zu erleichtern, fand Verf. es vortheilhaft, dem Jodallyl ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Er erhielt so eine Menge einer hellgelben Verbindung, die $^9/_{10}$ der theoretischen Menge entsprach. Die Verbindung riecht lauchartig und löst sich in Aceton und Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich auf. 100 Th. Schwefelkohlenstoff von 49° C. lösen 18.7 Theile der Verbindung. Sie krystallisirt in weissen Schuppen, die auch bei Abschluss des Lichts ausserordentlich leicht gelb werden. Nochmalige Auflösung in Schwefelsäurekohlenstoff hinterliess einen dunkelgelben Rückstand. Dieser war frei von organischen Bestandtheilen. Mit Salpetersäure eingeschlossen und erwärmt hinterliess er ein hellgelbes Pulver, das bei Zusatz von Wasser roth ward und aus Jodquecksilber bestand, welches gewogen wurde. In der Lösung war nur wenig Jod, welches als Jodsilber bestimmt ward. Bei einem zweiten Versuch ward die Lösung neutralisirt und das reichlich gelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Addition des als Jodid und Sulphid gewogenen Metalls ergab sich der Quecksilbergehalt = 75.66 Proc. Der Jodgehalt, summirt aus dem Jodquecksilber und Jodsilber, entsprach 23.04 Proc. Dies Resultat stimmt sehr nahe mit der gelben Verbindung $3HgO.HgJ_2$ überein, welche 23.05 Proc. Jod und 72.31 Proc. Quecksilber verlangt, aber meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt vorkommt (Gmelin III. 501.) Drei Theile Jodallylquecksilber wurden mit einem Theile Phosphortribromid zusammen erhitzt, ohne dass, wie Verf. hoffte, Jodbromquecksilber und Triallylphosphin entstanden wäre. Die Reagentien wirkten nicht auf einander. Nicht erfolgreicher waren Versuche, durch Erhitzen mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl, Allylketone zu erhalten. Hiernach scheint das Quecksilber sehr fest, mit beiden Valenzen, an das Jodallyl gebunden, die Verbindung ein Jodpropyl zu sein, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind. Die Leichtigkeit aber, mit welcher in den folgenden Versuchen das Quecksilber vom Allyl getrennt ward, widerspricht dieser Auffassung. Mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung reagirt das ungelöste Jodallylquecksilber schon in der Kälte sehr energisch. Es entwickelt sich nur wenig Gas; es scheidet sich Quecksilber und Jodzink aus und die Flüssigkeit giebt bei der fraktionirenden Destillation einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, der mit Aether übergeht und eine hoch siedende Flüssigkeit, deren Siedepunkt 156° und deren Verhalten gegen Chlorquecksilber, Salzsäure und Schwefelammonium sie als Quecksilber charakterisirten. Die Reaction vollzieht sich also nach dem Schema: $2C_3H_5HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = Hg + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + (C_3H_5)_2$. Dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff Diallyl war, wird durch die folgende Reaction bestätigt. Wie Zinin das Jod der Verbindung durch Hydroxyl und den Salpetersäurerest ersetzt hat, versuchte Verf., an die Stelle des

1) 181°.

Jods Cyan zu setzen, indem er einen Ueberschuss von Cyankaliumlösung auf das Jodquecksilber einwirken liess. Die Einwirkung geht in der Kälte rasch vor sich. Es scheidet sich sofort Quecksilber ab und die klare Flüssigkeit wird milchig. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ein leichtes Oel über, das durch festes Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden wird. Ueber Kaliumcarbonat getrocknet, zeigte es den Siedepunkt 59° des Diallyls. Eine Dampfdichtebestimmung in Alkoholdampf, zu welcher nur 0,0138 Grm. genommen wurde, ergab die auf Wasserstoff berechnete Zahl 41.79, genau entsprechend der Dampfdichte des Diallyls 41. Die Reaktion verläuft also wie folgt: $2C_3H_5HgJ + 2KCN = Hg + 2KJ + Hg(CN)_2 + (C_3H_5)_2$. Das Cyanquecksilber fand sich in dem Rückstand der Destillation als Doppelsalz mit Cyankalium und ebenfalls mit Jodkalium auskrystallisirt. 500 Grm. Jodallylquecksilber gaben 30 Grm. Diallyl und 140 Grm. metallisches Quecksilber. Der obigen Gleichung entspricht 133 Grm. metallisches Quecksilber und 53 Grm. Diallyl. Der Ueberschuss an Quecksilber erklärt sich daraus, dass das Jodallylquecksilber nicht frisch bereitet, also schon theilweise zersetzt war, die zu geringe Ansbeute an Diallyl theils aus demselben Grunde, theils daraus, dass sich nebenher, wie es scheint zwei, andere Quecksilberverbindungen des Allyls bilden. Die eine davon ist flüssig und explodirt, wenn man bei der Fraktionirung des Diallyls nicht rechtzeitig inne hält. Die Quecksiberverbindungen des Allyls greifen die Haut empfindlich an, ohne dass dies sofort bemerklich würde. Es vergehen 6—8 Stunden, bevor sich schmerzhafte Blasen bilden. Offenbar kann die Ausbeute des Diallyl über die obige Angabe hinaus erhöht werden. Aber selbst diese Ausbeute, $^3/_5$ der Theorie entsprechend, übersteigt bei weitem diejenige, welche die bisher vorgeschlagenen Methoden ergeben.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 669.)

Ueber Brombenzonitril. Von C. Engler. *Brombenzoesäure-Aether*, $C_6H_4.Br.CO.OC_2H_5$, wurde beim Hindurchleiten von salzsaurem Gas durch eine siedende, alkoholische Lösung der Brombenzoesäure erhalten. Die Operation muss ziemlich lange Zeit fortgesetzt werden, wenn sämmtliche Brombenzoësäure in den Aether übergeführt werden soll. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Aether mit Wasser gefällt, über Chlorcalcium getrocknet und abdestillirt. Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 259° siedet. *Brombenzamid*, $C_6H_4Br.CO.NH_2$. Die Umsetzung des Brombenzoësäure-Aethers in das Amid geht nicht mit derselben Leichtigkeit von Statten, wie die des Benzoësäure-Aethers in Benzamid. Man erhitzt in einem zugeschmolzenen Rohr 1 Vol. des Aethers mit 1 Vol. alkoholischer und 2 Vol. wässeriger Ammoniaklösung 24 Stunden auf 130—140°, verdunstet hierauf den Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur und erhält das Brombenzamid aus dem zurückbleibenden Wasser in Form einer Krystallmasse. Die Amidbildung kann auch mit wässrigem Ammoniak allein ausgeführt werden, doch ist die Temperatur schwer zu treffen, bei welcher neben vollständiger Umsetzung nicht ein beträchtlicher Theil des zuerst gebildeten Amids durch Aufnahme von Wasser wieder in die Säure übergeht. Nimmt man zur Umsetzung dagegen nur alkoholisches Ammoniak, so gelingt es meist auch nach mehrtägigem Erbitzen auf 150° nicht, den Aether vollständig in das Amid umzuwandeln. Das Brombenzamid krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser; schmilzt bei 150° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unzersetzt über. Mit heissem Wasser zusammengebracht, bildet es leicht Brombenzoësäure. Das *Brombenzonitril*, $C_6H_4Br.CN$, hat Verf. durch trockne Destillation gleicher Gewichtstheile Brombenzamid und wasserfreier Phosphorsäure dargestellt. Um das unzersetzt mit übergegangene Amid vollständig in das Nitril zu verwandeln, wurde das erste Produkt noch zweimal mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt und destillirt. Man erhält dann schliesslich

das Brombenzonitril als eine bei gewöhnlicher Temperatur feste krystallinische Masse, die bei 38° schmilzt und, einmal geschmolzen, bis gegen 20° flüssig bleibt. Der Siedepunkt liegt bei 225°. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und kann aus letzterer Lösung in Form von spiessigen Krystallen erhalten werden. Verf. untersuchte die Einwirkung von Brombenzonitril, Jodmethyl und Natrium in vollkommen entwässerten Aether Es war ausser der Zersetzung des Jodmethyls nicht die geringste Umsetzung nachzuweisen. Auch bei dem in der verschiedensten Weise abgeänderten Versuch zeigte sich keine Umsetzung.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 707.)

Annalen der Oenologie, herausgegeben von A. Blankenhorn und Rösler. Heidelberg, Winter. I. Bd. 1870 II. Bd, 1871.

Trotz ihrer grossen ökonomischen Bedeutung ermangelten bis vor Kurzem die Trauben- und Weincultur aller wissenschaftlichen Basis. Sie befanden sich in einem absoluten Empirismus. Wenngleich einige (besonders französische) Gelehrte ihre Aufmerksamkeit diesem Gegenstande schenkten, so geschah es meist zufällig und nur nebenher. Erst seit den Arbeiten Pasteur's beginnt ein Streben, auch die Fragen der Weinbereitung auf streng wissenschaftlicher Grundlage zu lösen. In Deutschland fanden diese Bestrebungen einen lauten Ausdruck durch die Gründung *zweier* Zeitschriften, der vorliegenden und der „*Weinlaube*", herausgegeben von v. Babo.

Von den „*Annalen der Oenologie*" liegen bereits fast 2 volle Jahrgänge vor und wir dürfen dreist behaupten, dass dieselben durch Inhalt und Tendenz eine hervorragende Stellung in der Literatur einnehmen. Es ist die Absicht der Redaktion: „*dem Weinbau eine besondere Fachzeitung zu widmen, theils zur Mittheilung streng wissenschaftlicher Untersuchungen, theils zur Empfehlung erprobter Cultur- und Bearbeitungsmethoden, theils zur Vertretung der specifisch wissenschaftlichen Interessen der Weinproduktion*" — und diese Absicht ist vollkommen erreicht.

Demgemäss behandeln die „Annalen" in besonderen Rubriken: I. *Die Cultur der Rebe* (Boden, Rebe, Düngung, Krankheiten des Weinstocks); — II. *Der Wein* (Weinbereitung, -Behandlung, -Krankheiten); — III. *Allgemein-Wirthschaftliches* (Weinproduktion und -Handel); — IV. *Litteratur, Correspondenz, Fragekasten.*

Es wird die Leser der „Zeitschrift für Chemie" interessiren, zu erfahren, dass in den „*Annalen*" ganze Reihen von Untersuchungen von allgemeiner Bedeutung enthalten sind, z. B. Blankenhorn: Lüften des Mostes; Dürr: Einfluss filtrirter und nicht filtrirter Luft auf die Gährung; Rösler: Zur Hefenfrage. . . . Schliesslich gereicht es dem Unternehmen zu besonderem Lobe, dass durch umfassende und gewissenhafte Kritik auch das bereits vorhandene Material gesammelt und gesichtet wird. Wir führen z. B. an, eine Sammlung aller Methoden der Weinanalyse und ihrer Resultate; Nachweis über die gesammte oenologische Litteratur.

Man sieht, die „Annalen" bieten des Interessanten viel, nicht blos dem speciellen Oenologen, sondern auch für alle Gährungsgewerbe und wissenschaftliche Technik überhaupt. Wir wünschen nur, dass das Unternehmen seinem *rein wissenschaftlichen* Grundsatze möglichst treu bleiben möge. Die Mittheilungen von Praktikern über den Werth von Behandlungsweisen des Mostes oder Weines sind möglichst zu vermeiden, *denn diese Angaben tragen selten den Stempel einer wissenschaftlichen Beobachtung oder Untersuchung.* Dergleichen Mittheilungen hemmen eher den Gang der Forschung. Man sehe z. B. den Aufsatz: „Briefliche Mittheilung über Lüftungsversuche." — —e.

Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen.

Von O. Hesse.

(Ann. Chem. Ph. 8. Suppl., 261.)

Das Robertson-Gregory'sche Verfahren der Morphindarstellung besteht bekanntlich darin, dass die Alkaloidsalze des Opiums durch Wechselzersetzung mit Chlorcalcium in Chlorhydrate verwandelt werden, von welchen sich unter geeigneten Umständen das Morphin-, Pseudomorphin- und Codeinsalz ausscheiden, während die Mutterlauge nach Anderson Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn enthält. Seit Anderson's Untersuchung ist noch eine ziemliche Anzahl von Opiumbasen aufgefunden worden; Verf. hat versucht, diese, bisher auf anderem Wege gewonnenen neuen Alkaloide in der bei den Robertson-Gregori'schen Verfahren erhaltenen Mutterlauge aufzufinden. Verdünnt man diese Mutterlauge mit dem gleichen Volum heissem Wasser und setzt dann überschüssiges Ammoniak zu, so bleiben alle diese Basen in dem Ammoniak gelöst mit Ausnahme eines unerheblichen Theiles *Lanthopin,* welches in dem entstehenden harzigen Niederschlag übergeht. Aus der vom Niederschlag getrennten Lösung werden die Basen mit Aether ausgeschüttelt und diesem wieder mit verdünnter Essigsäure entzogen. Die in der essigsauren Lösung enthaltenen Basen wurden in der diese (Ztschr. N. F. 6, 332.) beschriebenen Weise mittelst Natronlauge in einen darin unlöslichen Theil N und einen in der Natronlauge löslichen Theil zerlegt. — Zur Trennung der in Natronlauge löslichen Basen wurde die basische Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Salzsäure versetzt, dann mit Salmiak ausgefällt, die ausgeschiedenen, resp. die in Ammoniak gelösten Basen an Aether übergeführt, aus diesem wieder an verdünnte Essigsäure gebracht, und diese saure Lösung nach Entfernung des Aethers genau mit Ammoniak neutralisirt. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde die kleine Menge *Lanthopin*, welche sich ausgeschieden hatte, abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt, wodurch ein harziger Niederschlag entstand, der sich in siedendem verdünnten Alkohol leicht löste; beim Erkalten schied die Lösung reichlich Krystalle ab, ein Gemenge von *Laudanin* und *Cryptopin*, die durch Jodkalium von einander getrennt wurden (vergl. Laudanin). Die alkoholische Mutterlauge, welche *Mekonidin* und *Codamin* enthalten sollte, wurde vom Alkohol befreit und das sich ausscheidende braune Harz mit geringen Mengen siedendem Aether behandelt, um ihm die Basen zu entziehen. Es zeigte sich, dass gar kein *Mekonidin* vorhanden war, dasselbe wird bei dem in Rede stehenden Verfahren der Morphindarstellung zersetzt. Anfangs gelang es auch nicht, aus der ätherischen Lösung krystallisirtes Codamin zu erhalten. Da dasselbe ein gut krystallisirendes schwer lösliches Jodhydrat bildet, so wurde versucht, dasselbe aus dem Gemeng darzustellen, und

deshalb die essigsaure Lösung mit etwas Jodkalium vermischt. Dadurch schied sich Anfangs eine harzige Masse ab, später bildeten sich Krystalle, aber nur langsam. Zur Beschleunigung der Krystallisation wurde zu der klar abgegossenen, überschüssiges Jodkalium enthaltenden Lösung etwas Silbernitrat gesetzt; die entstehende Fällung von Jodsilber veranlasst die Abscheidung von Codaminjodhydrat, aus welchem die Base in der unten beschriebenen Weise abgeschieden wurde. — Auch in der Art lässt das Codamin sich erhalten, dass man die bräunliche ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium schüttelt; dieses schlägt Wasser und viel Farbstoff nieder und bewirkt dadurch, dass das Codamin aus der Lösung in Krystallen anschiesst. Oder die essigsaure Lösung der Basen wird mit Kochsalz versetzt, das ausgeschiedene Harz entfernt, die Basen nach Ammoniakzusatz aus der Lösung in Aether übergeführt, welcher beim Verdunsten ebenfalls etwas Codamin liefert. — Aus der letzten ätherischen Mutterlauge konnten keine weitere Krystalle erhalten werden. —

Der oben erwähnte Niederschlag N enthält *Papaverin, Narcotin, Thebaïn, Cryptopin* und drei bisher unbekannte Basen, welchen Verf. die Namen *Protopin*, *Laudanosin* und *Hydrocotarnin* beilegt. Zu ihrer Trennung wird der fein vertheilte Niederschlag bei mässiger Wärme mit verdünntem Weingeist digerirt, und gleichzeitig so lange verdünnte Essigsäure zugebracht, bis blaues Lackmuspapier von der Lösung schwach geröthet wird. Setzt man dann etwa das dreifache Volumen kochendes Wasaer zu, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von *Papaverin* und *Narcotin;* man erhält die Flüssigkeit zu möglichster Verjagung des Alkohols einige Zeit bei 50°, filtrirt dann den Niederschlag ab und behandelt ihn nach der unten angegebenen Weise weiter. In dem Filtrat[1]) entsteht nach Zusatz von pulverisirter Weinsäure eine Krystallisation von *Thebaïnbitartrat.* Das Filtrat davon wird in der Wärme genau mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Erkalten mit 3 Proc. von seinem Gewicht an Natriumbicarbonat, das mit Wasser abgerieben worden ist, vermischt und auf etwa acht Tage bei Seite gestellt; dadurch scheidet sich eine schwarze pechartige Masse ab. Die klar abgegossene, wenig gefärbte Lösung scheidet auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen harzigen Niederschlag aus; die überstehende Flüssigkeit wird mit Benzin ausgeschüttelt, darauf der harzige Niederschlag mit dem abgehobenen Benzin ausgekocht. Nachdem das Gemisch auf etwa 40° erkaltet ist, giesst man die Lösung von dem Ungelösten (vergl. *Cryptopin* und *Protopin*) ab und schüttelt sie mit einer gesättigten wässrigen

---

1) Zusatz von concentrirter Salzsäure zu diesem Filtrat scheidet Cryptopinchlorhydrat aus, während Thebaïn gelöst bleibt; die Salzsäure verwandelt aber einen Theil des Thebaïns in Thebaicin, dessen Gegenwart die weitere Behandlung erheblich erschwert. Deshalb ist diese, für die Gewinnung von Cryptopin vortheilhafte Behandlung mit Salzsäure nicht zu empfehlen, wenn man die das Cryptopin begleitenden Basen gewinnen will.

Lösung von Natriumbicarbonat, worauf die klare Lösung, einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, nach kurzer Zeit *Laudanosin* auskrystallisiren lässt. Nimmt dessen Menge nicht mehr zu, so wird aus der abfiltrirten Benzinlösung durch vorsichtiges Zuleiten von salzsaurem Gas das *Hydrocotarnin* niedergeschlagen. Die in dem Filtrat von diesem noch enthaltenen basischen Substanzen konnten nicht in einer zur Untersuchung geeigneten Form erhalten werden. Verf. erwähnt nur noch, dass sich aus der das *Laudanosin* liefernden Benzinlösung anfänglich eine Base in gelblich weissen Klümpchen ausschied, welche sich leicht in siedendem Petroleumäther löste, sich beim Erkalten desselben als fast weisses, anscheinend amorphes Pulver abschied, und sich in Eisenoxyd enthaltender concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löste. — Verf. hebt noch hervor, dass concentrirte Schwefelsäure, die Spuren von Eisenoxyd enthält, mit den Opiumalkaloiden oft andere, charakteristische Farbenreaktionen giebt, als völlig reine Säure. Eine solche Säure erhält man durch Behandlung von reinem Eisenoxyd mit reiner concentrirter Säure oder durch Zusatz von wenig Eisenchlorid zu der letzteren. Eine solche Säure bildet sich bisweilen beim Aufbewahren reiner Säure in Glasgefässen und die Farbenreaktion derselben ist daher schon mit der Farbenreaktion reiner Säure verwechselt worden. Dragendorff giebt z. B. an, Codeïn löse sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe; diese Angabe stimmt für eisenoxydhaltige Schwefelsäure; reine Säure erzeugt keine Färbung. Bei 150° geben beide Säuren mit Codeïn eine schmutzig grüne Färbung. —

Pseudomorphin. Manches Opium scheint von dieser bereits (diese Zeitschr. N. F. 3, 177.) beschriebenen Base nur sehr geringe Mengen oder gar nichts zu enthalten; Verf. konnte im Verlauf von 4 Jahren nur einmal bei einem besseren Smyrnaer Opium einen namhaften Pseudomorphingehalt constatiren. — Wird die verdünnte heisse wässrige Lösung des Pseudomorphinchlorhydrats mit weinsaurem Kalinatron vermischt, so scheidet sich ein Pseudomorphinhydrat in weissen glänzenden Schüppchen aus, dessen Wassergehalt nahezu der Formel $NC_{17}H_{19}O_4 + 4H_2O$ entspricht. Fällt man die nämliche Lösung mit Ammoniak, so entspricht das ebenfalls in Schüppchen niederfallende Hydrat ungefähr der Formel $NC_{17}H_{19}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verf. nimmt an, dass 2 Hydrate, eins mit 1 Mol. und eins mit 4 Mol. Wasser existiren und dass die Niederschläge Gemische beider Hydrate sind. — Pseudomorphin löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure farblos, die Lösung wird bald olivengrün, bei schwachem Erwärmen rasch schmutziggrün. Zusatz von Wasser zu der in der Kälte frisch bereiteten Lösung fällt krystallinisches Pseudomorphinsulfat. Pseudomorphin bildet mit Salpetersäure von 1,06 spec. Gewicht zunächst das Nitrat, bei überschüssiger Säure salpetersaures Nitropseudomorphin, welches in kleinen gelben Krystallen anschiesst, sich aber sehr rasch wieder zersetzt. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Zink in saurer oder alkalischer Lösung verändern das Pseudomorphin nicht. —

Saures weinsaures Pseudomorphin, $NC_{17}H_{19}O_4,C_4H_6O_6 + 6H_2O$, krystallisirt in kleinen Prismen; löst sich bei 18° in 429 Th. Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser; entsteht auch durch Zusatz von Weinsäure zu der Lösung des Acetats. — Das neutrale weinsaure Salz konnte Verf. nicht erhalten. — *Bromwasserstoffsaures Pseudomorphin* entsteht auf Zusatz von Bromkalium zu der Lösung des Acetats, krystallisirt in kleinen, in Wasser schwerlöslichen Prismen. — Das *Jodhydrat*, $NC_{17}H_{19}O_4,HJ + H_2O$, entsteht durch Zusatz von Jodkalium zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung des Chlorhydrats; krystallisirt in kleinen Prismen; löst sich bei 18° in 793 Th. Wasser. — *Chromsaures Pseudomorphin*, $2NC_{17}H_{19}O_4,Cr_2H_2O_7 + 4H_2O$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates durch Kaliumbichromat in kleinen gelben Prismen aus, die in Masse gesehen gelbbraun, bei 80° getrocknet kaffeebraun errcheinen. 2/3 des Krystallwassers entweichen über Schwefelsäure, des Rest bei 80°; etwas über 100° verbrannte das Salz. Es löst sich in 1090 Th. Wasser von 18°, nicht in Alkohol.

Lanthopin wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; löst sich in reiner, wie in eisenoxydhaltiger concentrirter Schwefelsäure farblos; beide Lösungen werden bei 150° erst bräunlichgelb, dann dunkelbraun. Das *saure weinsaure Salz* bildet zarte, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Prismen. Das *saure Oxalat* scheidet sich in gallertartigen, bald krystallinisch werdenden Massen ab, löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Laudanin. Zur Trennung von Cryptopin trägt man die essigsaure Lösung beider Basen in verdünnte überschüssige Natronlauge, wodurch fast alles Cryptopin gefällt wird. Nachdem der Niederschlag krystallinisch geworden, wird die von demselben getrennte Lösung mit Salmiak versetzt, der dadurch entstehende, anfangs amorphe, später krystallinisch werdende Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit Jodkalium vermischt, von dem man etwas mehr nehmen muss, als das halbe Gewicht des Niederschlags beträgt. Das frei von Cryptopin ausgeschiedene Laudaninjodhydrat wird mit Ammoniak digerirt, die ausgeschiedene Base in Essigsäure gelöst, die mit Thierkohle behandelte Lösung mit Ammoniak gefällt, und das Alkaloid durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt. — Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 6, 333.) angegeben, dass dem Laudanin die Formel $NC_{20}H_{25}O_3$ zukomme, dass dasselbe sich in 540 Th. Aether löse und bei 165° schmelze. Verf. findet dagegen jetzt, dass die Zusammensetzung des Laudanins der Formel $NC_{20}H_{25}O_4$ entspricht, dass bei 18° C. 1 Th. sich in 647 Th. Aether löst und dass der Schmelzpunkt bei 166° liegt. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Laudanin bei etwa 20° sehr schwach rosa, bei 150° schmutzig rothviolett gefärbt, eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich intensiv rosa, bei 150° schön dunkelviolett. — Das Laudanin kann sich auch mit Basen verbinden; wird die schwach erwärmte Lösung in verdünnter Kalilauge mit concentirter Kalilauge versetzt, so scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende, sternförmig gruppirte

Nadeln ab; durch weiteren Zusatz von concentrirter Kalilauge gesteht die Lösung zu einem weissen Krystallbrei. Die von der Lauge möglichst befreiten Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Kali- oder Natronlauge; sie verlieren an der Luft ihren Glanz, scheiden Laudanin aus und sind dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Natron bildet eine ähnliche Verbindung. Das *Chlorhydrat,* $NC_{20}H_{25}O_4,HCl + 6H_2O$, ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure, reagirt neutral, verliert das Krystallwasser grösstentheils im Exsiccator, den Rest bei 90°, schmilzt etwas über 100° ohne Gewichtsverlust zu einer gelben Masse. Das *Bromhydrat,* $NC_{20}H_{25}O_4,HBr + 2H_2O$, wird durch Bromkalium aus der Lösung des Acetats in Krystallwarzen erhalten; reagirt neutral; löst sich bei 20° in 29 Th. Wasser, leicht in Alkohol; wird bei 100° wasserfrei und färbt sich etwas über 100° gelblich und schmilzt. — Das *Jodhydrat,* $NC_{20}H_{25}O_4.HJ + H_2O$, färbt sich, längere Zeit in der Mutterlauge gelassen, allmälig gelb, löst sich bei 15° in 500 Th. Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Jodkalium- und Kochsalzlösung; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt gegen 130° zu einer gelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit. — Das *Acetat* krystallisirt aus der bei 40° concentrirten Lösung in kleinen sehr löslichen Nadeln. — Das *neutrale Sulfat* ist sehr löslich in Wasser und anscheinend unkrystallisirbar. — Das *saure Sulfat*, $NC_{20}H_{25}O_4,SO_4H_2 + 4H_2O$, scheidet sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der concentrirten Lösung des neutralen Sulfats in kleinen Prismen aus, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure, wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt etwas über 100° zu einer gelben Flüssigkeit. — Das *neutrale Oxalat* bleibt beim Verdampfen der Lösung bei mässiger Wärme als Syrup, in welchem sich allmälig Krystallblättchen bilden, löst sich äusserst leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — Das *saure Oxalat,* $NC_{20}H_{25}O_4,C_2O_4H_2 + 6H_2O$, krystallisirt beim Abkühlen der heissen wässerigen Lösung in concentrisch gruppirten Prismen, löst sich in 45,7 Th. Wasser von 10°, leicht in Alkohol und heissem Wasser, verliert den grössten Theil des Krystallwassers im Exsiccator, den Rest bei 90°, schmilzt bei etwa 110°. — Das *neutrale Tartrat* ist sehr löslich, anscheinend nicht krystallisationsfähig. — Das *saure Tartrat*, $NC_{20}H_{25}O_4,C_4H_6O_6 + 3H_2O$, krystallisirt in zu Warzen vereinigten Prismen, löst sich in 20,6 Th. Wasser von 15°; verliert das Krystallwasser theilweise im Exsiccator, den Rest bei 100°, wobei das Salz schmilzt. Kaliumbichromat fällt aus der wässerigen Lösung des Sulfats eine dunkelbraune harzige Masse. — Das *Chloroplatinat,* $(NC_{20}H_{25}O_4,HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich unter Bildung von gelben Dämpfen, die sich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. — Das *Golddoppelsalz* ist ein gelber amorpher Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt, sich zugleich etwas löst und bald metallisches Gold abscheidet. —

Codamin. Wird am besten rein erhalten, wenn man das schwerlösliche Jodhydrat mit Ammoniak zerlegt, die Base in Aether überführt, die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat durch Thierkohle filtrirt und verdunstet. Die anschiessenden Krystalle werden in Essigsäure gelöst, die warme Lösung mit Ammoniak ausgefällt und sogleich mit der erforderlichen Menge heissen Benzins ausgeschüttelt. Beim Erkalten des Benzins krystallisirt das Codamin in kleinen Prismen, welche bei 126° schmelzen, während aus Alkohol oder Aether krystallisirtes bei etwa 120° schmilzt. — In der Lösung der Base in Kali- oder Natronlauge entsteht durch Zusatz von concentrirter Aetzlauge ein amorpher Niederschlag, vermuthlich eine Verbindung mit dem Alkali. — Codamin färbt sich mit Eisenchlorid schön dunkelgrün und scheidet allmälig Eisenoxyd ab; es löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure bei ca. 20° farblos, bei 150° schmutzig rothviolett, in eisenoxydhaltiger Säure bei 20° grünlichblau, bei 150° dunkelviolett; wie die letztere Säure verhält sich chlorhaltige Säure. Mit Schwefelsäure, die Spuren von Salpetersäure enthält, färbt es sich schwarz und es ziehen intensiv dunkelgrün gefärbte Streifen von der Substanz hinweg, welche bald die ganze Flüssigkeit braungelb färben; beim Erwärmen entfärbt sich die Lösung, indem gleichzeitig die Substanz verbrennt. In der essigsauren Lösung entsteht durch Chlorkalk ein flockiger weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag, der durch überschüssigen Chlorkalk braun wird. — Die Zusammensetzung des Codamins findet Verf. jetzt der Formel $NC_{20}H_{25}O_4$ entsprechend. *Salzsaures Codamin* reagirt neutral, ist amorph und in Wasser leicht löslich. Kochsalz scheidet das Salz nur aus concentrirten wässrigen Lösungen ab, und zwar in öligen Tropfen. Mässig concentrirte Lösungen des Chlorhydrats wurden durch Quecksilberchlorid nicht gefällt. — Das *Platindoppelsalz,* $(NC_{20}H_{25}O_4.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, (bei 35° getrocknet) ist ein gelber, amorpher, schwerlöslicher Niederschlag, der bei 100° wasserfrei und bei 110° zersetzt wird. — Das *Golddoppelsalz* bildet gelbe amorphe Flocken, welche leicht metallisches Gold abscheiden. — Das *Jodhydrat,* $NC_{20}H_{25}O_4,HS + 1\frac{1}{2}H_2O$, fällt durch Jodkalium aus der Lösung des Chlorhydrats als weisses, krystallinisches Pulver; löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, reagirt neutral und wird bei 100° wasserfrei. — Das *Bitartrat* bleibt beim Verdunsten der Lösung als farbloser, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslicher Syrup, der nach längerer Zeit farblose Nadeln abscheidet. — Das *saure Oxalat* gleicht völlig dem Bitartrat. — Das *neutrale Oxlat* und das *Acetat* sind amorph und sehr leicht in Wasser löslich. — Das *pikrinsaure Salz* ist ein gelbes amorphes Pulver, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich. —

Narcotin. Das, wie oben angegeben, erhaltene Gemenge von Narcotin und Papaverin wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, dann mit etwa 1/3 Oxalsäure zusammen in kochendem Wasser gelöst, worauf beim Erkalten und öfteren Umrühren der grösste Theil des

sauren oxalsauren Papaverins auskrystallisirt, während alles Narcotin gelöst bleibt. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak gefällt; wird der mehr oder weniger harzige Niederschlag nochmals mit 1/3 Oxalsäure in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und die Lösung öfters umgerührt, so scheidet sich im Laufe einiger Tage das noch gelöste Papaverinsalz bis auf äusesrst geringe Mengen aus. Das aus der verdünnten Mutterlauge durch Ammoniak gefällte Narcotin wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle völlig rein erhalten. In Uebereinstimmung mit Matthiessen und Foster (Ann. Chem. Pharm. 1. Suppl. 330.) findet Verf. für das Narcotin die Formel $NC_{22}H_{23}O_7$. Reines Narcotin löst sich in reiner oder eisenoxydhaltiger Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen orangeroth, dann carmoisinroth, beim beginnenden Verdampfen der Schwefelsäure bilden sich von der Oberfläche aus blauviolette Streifen, schliesslich wird die ganze Lösung rothviolett. — Das Narcotin ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber nicht unerheblich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in glimmernden Krystallen. Es löst sich sehr leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus in hübschen farblosen Prismen. Es löst sich in 166 Th. Aether bei 16°. (Nach Duflos in 126 Th. kaltem Aether von 0,735 specif. Gew.) Ammoniak löst es wenig, Kali- oder Natronlauge, Kalkmilch und Barytwasser lösen es bei gewöhnlicher Temperatur nicht. BeimErwärmen mit Kalkmilch oder Barytwasser tritt aber Lösung unter Bildung einer Kalk- oder Barytverbindung ein; die erkaltete Lösung scheidet das Alkaloid, nicht aus giebt es auch nicht an Aether ab; wird aber Salmiak zu dieser Lösung gesetzt, so entsteht Chlorcalcium oder Chlorbaryum, das Narkotin scheidet sich ab und kann auch mit Aether ausgeschüttelt werden. Dieses Verhalten ist bei der Morphindarstellung nach Mohr's Verfahren zu beachten. Kocht man Narcotin länger mit Barytwasser, so zersetzt sich ein Theil desselben unter Bildung einer dem *Hydrocotarnin* sehr ähnlichen Base. Das Narcotin schmilzt bei 176° und zersetzt sich wenige Grade darüber. — *Narcotinchlorplatinat* ist, in der Kälte gefällt, ein amorpher blassgelber Niederschlag, der an der Luft oder im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $(NC_{22}H_{23}O_7.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ hat. — *Saures weinsaures* und *saures oxalsaures Narcotin* sind amorphe, sehr lösliche Salze. — *Chromsaures Narcotin*, $(NC_{22}H_{23}O_7)_2,Cr_2H_2O_7$, fällt durch Kaliumbichromat aus einer schwefelsauren Narcotinlösung als schön gelber amorpher Niederschlag, der bald dicht und anscheinend krystallinisch wird, sich im Exsiccator braungelb färbt und sich bei 70—80° zersetzt. — *Pikrinsaures Narcotin* ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich sehr schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser löst; beim Erkalten scheidet es sich in amorphen Massen ab. In der zur Lösung ungenügenden Menge heissen Wassers schmilzt der ungelöste Theil zu gelben, beim Erkalten amorph erstarrenden Tropfen.

Papaverin. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos,

wenn gar keine Erwärmung stattfindet; werden Krystalle der Base mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so reicht die durch die Reaktion eintretende Wärme hin, die Krystalle und die Lösung schwach zu färben. Bei eisenoxydhaltiger Schwefelsäure ist diese Färbung nicht so intensiv als bei reiner Säure. Die frisch bereitete schwefelsaure Lösung giebt auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung oder einen harzigen Niederschlag, der sich bald in farblose Krystalle von Papaverinsulfat verwandelt. Kein anderes Opiumalkaloid zeigt dieses Verhalten; die Lösung des Pseudomorphins in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Wasser ebenfalls einen Niederschlag, derselbe ist aber krystallinisch. — Wird die Lösung des Papaverins in concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so färbt sie sich dunkelviolett; Wasserzusatz fällt dann dunkelbraune amorphe Flocken, die in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure, Aether, Alkohol und Wasser so gut wie unlöslich sind, sich aber in concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge und Ammoniak leicht mit prächtig purpurrother Farbe lösen; Essigsäure fällt sie wieder aus der ammoniakalischen Lösung. Die purpurrothe basische Lösung besitzt ein eminentes Färbungsvermögen. — *Salzsaures Papaverin* krystallisirt gut, löst sich bei 18° in 37,3 Th. Wasser; löst man das Salz in der Wärme, so entstehen sehr leicht übersättigte Lösungen. Das von E. L. Mayer (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 128.) durch kurz dauernde Einwirkung von Chlorzink auf Papaverinchlorhydrat bei 125° erhaltene, angeblich neue Derivat $N_2C_{40}H_{42}O_7$ hält Verf. für nichts anderes als Papaverinchlorhydrat. Bei längerer Einwirkung des Chlorzinks, namentlich bei höherer Temperatur, tritt allerdings Zersetzung ein.

Nitropapaverin. Am vortheilhaftesten darzustellen, indem man 1 Th. Papaverin mit ca. 10 Th. Salpetersäure von 1,06 zum Kochen erhitzt, das beim Erkalten ausgeschiedene Nitropapaverinnitrat mit Ammoniak zerlegt, die ausgeschiedene Base in Salzsäure löst, aus dieser Lösung durch Glaubersalzzusatz als Sulfat fällt und die aus letzterem durch Ammoniak wieder abgeschiedene Base aus kochendem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Beim Umkrystallisiren und Trocknen muss das Licht möglichst abgehalten werden, weil dessen Einfluss die Base gelb färbt. Grössere Mengen werden deshalb auch nur sehr schwer farblos erhalten. Das Nitropapaverin bildet meistens blassgelbe, wollig verfilzte Prismen; besser ausgebildete Prismen werden aus starkem Alkohol erhalten. Andersen (Ann. Chem. Pharm. 94, 237.) erhielt das Nitropapaverin in blassrothgelben Nadeln, die augenscheinlich nicht ganz rein waren. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt oder durch Ammoniak gefällt, enthält das Nitropapaverin 1 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 163°, dem Schmelzpunkt der Base, entweicht, während gleichzeitig gelbe bis braune Färbung eintritt. Bei weiterem Erhitzen erfolgt lebhafte Gasentwicklung und Verpuffung. Nitropapaverin löst sich in 3100 Th. Aether bei 12°, schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, wenig in siedendem Benzin, leicht in Chloroform, nicht in Wasser, Kalilauge und

Ammoniak. Es ist geschmacklos und bläut Lackmus nicht; die Salze schmecken schwach bitter und reagiren sauer; in Essigsäure löst das Alkaloid sich nur schwierig und nur bei grossem Ueberschuss der Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gelber, bei 150° mit schmutzig dunkelbrauner Farbe. — Das *Chlorhydrat*, $NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet blassgelbe, seidenglänzende, zarte Prismen, löst sich bei 16° in 288 Th. Wasser, erheblich in kochendem Wasser und Alkohol, bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Giebt mit Quecksilberchlorid ein gelbliches amorphes Doppelsalz, unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol. — Das *Platinsalz*, $(NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4.HCl)_2 + PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser und verdünnten Säuren löslicher Niederschlag. — Das *Goldsalz* ist ein gelber amorpher, in kochendem Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. — Das *Bromhydrat* bildet blassgelbe, in Wasser schwerlösliche Prismen. — Das *Jodhydrat*, $NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4.HJ$, fällt aus der verdünnten heissen Lösung des Chlorhydrats durch Jodkalium in rectangulären Blättchen oder kurzen Prismen von der Farbe des Jodbleis, sehr schwer in heissem Wasser löslich. — Das *Nitrat*, $NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4.NO_3H + H_2O$, wurde erhalten durch Zusatz von Natronsalpeter zu der verdünnten heissen wässerigen Lösung des Chlorhydrats und Umkrystallisiren der entstehenden Ausscheidung aus kochendem Wasser. Es scheidet sich auch beim Vermischen der essigsauren Nitropapaverinlösung mit concentrirter Salpetersäure augenblicklich aus als gelatinöser Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit in schöne Prismen verwandelt. Es löst sich nur wenig in kochendem, so gut wie gar nicht in kaltem Wasser. — Das *neutrale Sulfat*, $(NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4)_2, SO_4H_2 + 8H_2O$, scheidet sich aus wässeriger Lösung leicht in gelatinösen Massen aus; aus zarten blassgelben Prismen bestehend, schrumpft es beim Trocknen an der Luft zu einer gelben dichten Masse zusammen; verliert bei 35° nahezu 3 Mol. Krystallwasser, die an feuchter Luft wieder aufgenommen werden; löst sich ziemlich leicht in heissem, kaum in kaltem Wasser, eignet sich daher besonders zur Reindarstellung der Base. — Das *saure Oxalat*, $NC_{21}H_{20}(NO_2)O_4, C_2O_4H_2 + 2H_2O$, löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol, krystallisirt in gelben Prismen, die so zart und in einander verwachsen sind, dass das Ganze gelatinös erscheint. — Das *saure Tartrat* bildet blassgelbe, dünne, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. — Das *pikrinsaure Salz* ist ein gelber, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. —

Cryptopin. Das, wie oben angegeben, erhaltene Gemisch von Cryptopin und Protopin, welches auch noch etwas Thebaïn enthält, wird in verdünnter Salzsäure gelöst, und zu dieser Lösung concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Dadurch scheidet sich Cryptopin- und Protopinchlorhydrat ab, während das Thebaïn gelöst bleibt. Werden die aus dem Gemisch der Chlorhydrate ausgeschiedene Basen mit überschüssiger Oxalsäure behandelt, so bildet sich in kaltem Wasser

schwerlösliches saures oxalsaures Cryptopin, während das Protopin gelöst bleibt. Das aus dem Oxalat mit Ammoniak abgeschiedene Cryptopin wird in Essigsäure gelöst, aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Die *Zusammensetzung des Cryptopins* entspricht der Formel $NC_{21}H_{23}O_5$; Verf. fand meist etwas zu wenig Kohlenstoff und vermuthet daraus, dem Cryptopin könnten noch gewisse Mengen eines homologen Alkaloids beigemengt gewesen sein, welches eventuell als Deuteropin zu bezeichnen wäre. Für ein von T. und H. Smith dargestelltes, offenbar aber nicht reines Cryptopin stellte Cook die Formel $NC_{23}H_{25}O_5$ auf. — Cryptopin löst sich für sich nicht in Aether, kann jedoch, wenn es von anderen Basen begleitet ist, von Aether aufgenommen werden. Auch löst der Aether frisch gefälltes Cryptopin, scheidet es aber nach einiger Zeit in kleinen Rhomboedern wieder ab. Das beste Lösungsmittel des Alkaloids ist Chloroform; Terpentinöl, Benzin und Petroleumäther lösen auch bei ihren Siedetemperaturen sehr wenig auf; kochender Alkohol löst geringe Mengen und scheidet sie, jedoch erst nach längerer Zeit, in sechsseitigen Krystallen wieder ab. Ammoniak, Kali- und Natronlauge fällen aus Cryptopinsalzen einen amorphen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag; sehr geringe Mengen der Lösungen bleiben im Fällungsmittel gelöst. Von concentrirter Salpetersäure wird Cryptopin zuerst nicht gefärbt, bald wird jedoch die Lösung orangefarben unter Bildung von Nitrocryptopin. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt es bei 20° gelb; die Lösung wird bald von gelben, später violetten Streifen durchzogen und allmälig dunkelviolett; Eisenoxydhaltige Schwefelsäure bildet sofort eine dunkelviolette Lösung; bei 150° werden beide Lösungen schmutzig grün. Schwefelsäure, die eine Spur Chlor oder unterchlorige Säure enthält, färbt sich mit Cryptopin ebenfalls dunkelviolett. — Cryptopin schmilzt bei 217° unter theilweiser Zersetzung, reagirt alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Die Salze schmecken anfangs bitter, hintennach brennend scharf, an Pfeffermünzöl erinnernd; fast alle scheiden sich aus ihren Lösungen anfänglich als gallertartige Massen aus. — Ein *Chlorhydrat*, $NC_{21}H_{23}O_5.HCl + 6H_2O$, entsteht, wenn man die Base in der Wärme genau mit verdünnter Salzsäure sättigt oder ihre Auflösung in irgend einer Säure mit Salzsäure in der Wärme vermischt; das letztere Salz bildet zarte Prismen, die beim Trocknen an der Luft sehr zusammenschrumpfen und schliesslich auch wohl eine hornartige Masse bilden, die fein zerrieben, etwa anhaftende Säure verliert. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; wenig in Salzsäure und Kochsalzlösung, nicht in Aether und Chloroform. Das aus neutraler Lösung erhaltene Salz ist anfangs meist gallertartig, geht aber in eben solche Krystalle, wie sie aus saurer Lösung erhalten werden, über. Es verliert das Krystallwasser theils im Exsiccator, völlig bei 100°, doch scheint im letzteren Fall immer etwas Salzsäure latent zu werden. Es wird bei 125° gelb und giebt beim Erhitzen mit Chlorzink geringe Mengen einer aus Alkohol

in concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisirenden Substanz. Ein *Chlorhydrat,* $NC_{21}H_{23}O_5HCl + 5H_2O$, entsteht, wenn man oxalsaures Cryptopin mit Chlorcalcium von Oxalsäure befreit und dabei einen kleinen Ueberschuss des letzteren anwendet; ferner beim Vermischen der salzsauren Lösung des Chlorhydrats mit Kochsalzlösung bei niederer Temperatur. Das von Cook analysirte saure Salz hält Verf. für neutrales Salz, dem Salzsäure anhaftete. — Ein *Chlorplatinat,* $(NC_{21}H_{23}O_5.HCl)_2 + PCl_4 + 6H_2O$, fällt in der Kälte als copiöse, aus fast weissen Nädelchen bestehende Masse. Aus erwärmter verdünnter Lösung scheidet es sich erst beim Erkalten in blassgelben, sehr zarten, den Narceïnkrystallen ähnliche Prismen. Kocht man dagegen die Lösung längere Zeit, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz, $(NC_{21}H_{23}O_6.HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$, als schönes hellgelbes Krystallpulver aus; bisweilen geht das Salz mit $6H_2O$ auch plötzlich in dasjenige mit $1H_2O$ über, indem es sich in schwere dunkelgelbe Krystalle verwandelt. Das Salz löst sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, besonders wenn dasselbe etwas Salzsäure enthält. — Setzt man *Goldchlorid* zu einer schwach erwärmten verdünnten Lösung des Chlorhydrats, so entsteht anfangs eine milchige Trübung, darnach scheidet sich ein dunkelgelbes amorphes Pulver ab, welches aus heisser verdünnter Salzsäure in orangerothen Warzen krystallisirt. — Die erwärmte verdünnte Lösung des Chlorhydrats giebt mit *Quecksilberchlorid* aus kleinen Prismen bestehende Warzen, die sich ziemlich leicht in kochendem, wenig in kaltem Wasser lösen. In concentrirter Lösung des Chlorhydrats entsteht eine gallertartige Fällung, die sich beim Auswaschen mit kaltem Wasser in ein Krystallmehl verwandelt, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $NC_{21}H_{23}O_5,HCl + HgCl_2 + H_2O$ entspricht. — Das *Jodhydrat* fällt durch Jodkalium aus der Lösung des Acetats als Gallerte, die sich allmälig in zarte Prismen umsetzt, welche sich sehr leicht in Wasser, nicht in Jodkaliumlösung lösen. — Das *Acetat* ist in Wasser sehr löslich; es scheidet sich, wenn man erwärmte verdünnte Essigsäure mit Cryptopin neutralisirt, beim Erkalten als Gallerte ab, die sich allmälig in zarte Prismen verwandelt. — Das *neutrale Sulfat* löst sich sehr leicht in Wasser, ist schwer in Krystallen zu erhalten; die Lösung erstarrt in der Regel zu einer kleisterartigen Masse. Verdünnte Schwefelsäure bringt die wässrige Lösung sofort zum Erstarren. — Das *saure chromsaure Salz*, $(NC_{21}H_{23}O_5)_2,Cr_2O_7H_2$, (bei 100° getr.) ist eine gallertartige, aus gelben Prismen bestehende Fällung, die sich ziemlich leicht in siedendem Wasser löst, beim Trocknen in gelinder Wärme sich in ein loses Krystallpulver verwandelt und dann bei 100° etwas Krystallwasser verliert. — Das *Nitrat* bildet kleine Prismen, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich, durch überschüssige Salpetersäure leicht in Nitrocryptopin übergehend. — Das *neutrale Oxalat* krystallisirt aus der eingeengten Lösung in asbestartigen Nadeln; die heisse wässrige Lösung gelatinirt beim Erkalten und liefert nach einiger Zeit schiefwinklige Tafeln, bei der

Krystallisation wird stets ein Theil zerlegt in saures Oxalat und freies Cryptopin. — Das *saure Oxalat*, $NC_{21}H_{23}O_5,C_2O_4H_2$ (bei 100° getr.), fällt aus der Lösung des Alkaloids in überschüssiger Oxalsäure beim Kochen als krystallinisches Pulver, bei sehr langsamer Abscheidung in ziemlich grossen Rhomboedern; löst sich in 330 Th. Wasser von 12°, sehr schwer in kochendem Wasser, kaum in Alkohol. — Das *neutrale Tartrat* scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung als Gallerte aus, löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser; die mässig concentrirte Lösung giebt mit Weinsäure keine Fällung, mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, weniger leicht mit concentrirter Salpetersäure einen gallertartigen Niederschlag. — Das *Bitartrat*, $NC_{21}H_{23}O_5,C_4H_6O_6 + 4H_2O$, scheidet sich aus der erkaltenden Lösung als Gallerte ab, die sich bald in kleine Prismen verwandelt, löst sich bei 10° in 167 Th. Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. — Das *Pikrat*, $NC_{21}H_{23}O_5,C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$, ist ein aus kugelförmig vereinigten mikroskopischen Prismen bestehender gelber Niederschlag, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser, krystallisirt aus kochendem Alkohol in sternfärig gruppirten Prismen. —

Nitrocryptopin, $NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5$. Zur Darstellung wird 1 Th. Cryptopin mit 20 Th. Salpetersäure von 1,06 specif. Gew. etwa 8 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, bis sich lauter schwere körnige Krystalle gebildet haben; das aus letzterem durch Ammoniak abgeschiedene Nitrocryptopin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und warm mit Ammoniak gefällt. Das Nitrocryptopin scheidet sich als gelber amorpher Niederschlag ab, der sich bald in dunkelgelbe kleine Prismen verwandelt. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es in blassgelben Tafeln oder Prismen; es löst sich weit leichter als das Cryptopin in kochendem Alkohol und Aether, besonders leicht aber in Chloroform. Reine wie eisenoxydhaltige concentrirte Schwefelsäure färben es blutroth, lösen es dann mit braungelber Farbe, die beim Erhitzen anfangs dunkelviolett, später schwarzbraun wird. Kalilauge und kaltes Wasser lösen es nicht; Ammoniak löst erhebliche Mengen, giebt sie aber beim Durchschütteln mit Aether an diesen ab. Das Nitrocryptopin schmilzt bei 185° zu einer braungelben Flüssigkeit und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Es färbt Eisenchlorid nicht, schmeckt schwach bitter, reagirt alkalisch und sättigt die Säuren vollkommen. Die Salze besitzen mehr oder weniger die Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen gelatinös abzuscheiden; manche zersetzen sich schon bei ziemlich niederer Temperatur. — Das *Chlorhydrat*, $NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5.HCl$, kann in blassgelben zarten Prismen erhalten werden, scheidet sich aber meist gelatinös ab, so z. B. beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung oder bei Abscheidung durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, Kochsalz oder concentrirte Salzsäure; an der Luft getrocknet, erscheint es stets als gelbe hornartige Masse. Es löst sich sehr leicht in heissem Wasser, reagirt neutral, schmeckt sehr bitter; es wird im Exsiccator wasserfrei, über 70° wird es stahlgrün und schliesslich schwarz unter Zer-

setzung, löst sich so verändert in Wasser mit braunrother Farbe unter Zurücklassung schwarzbrauner Flocken und giebt mit Ammoniak einen schön rothen bald krystallisirenden Niederschlag eines Gemenges von Nitrocryptopin und Zersetzungsprodukten. — Das *Chloroplatinat* fällt aus heisser Lösung als dunkelgelbes Krystallpulver; in der Kälte fällt es als gelblichweisse Gallerte, die sich beim Auswaschen und Trocknen an der Luft in das dunkelgelbe körnige Salz verwandelt. Letzteres entspricht der Formel $(NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5HCl)_2 + PtCl_4 + 10H_2O$. Es löst sich schwer in heissem, nicht in kaltem Wasser und zersetzt sich noch nicht bei 120°. — Mit *Quecksilberchlorid* giebt das Chlorhydrat einen blassgelben amorphen Niederschlag, schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich; letztere Lösung trübt sich beim Erkalten milchig. — Das *Jodhydrat* bildet blassgelbe zarte Prismen, die sich bald in dunkelgelbe körnige Krystalle umsetzen; löst sich leicht in Wasser, nicht in Jodkaliumlösung. — Das *Nitrat*, $NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5 + NO_3H$, fällt aus der essigsauren Lösung der Base durch Salpetersäure in zarten Prismen, die sich bald in körnige dunkelgelbe Krystalle verwandeln; löst sich nicht in salpetersäurehaltigem, etwas in reinem kaltem Wasser; krystallisirt aus letzterem in kleinen Prismen; verpufft beim Erhitzen. — Das *chromsaure Salz* bildet kleine gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, die sich am Licht braun färben. — Das *pikrinsaure Salz* bildet, warm gefällt, einen gelatinischen Niederschlag, der nachher krystallinisch wird. — Das *Acett* bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Prismen. — Das *neutrale Oxalat*, $(NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5)_2 C_2O_4H_2 + 12H_2O$, scheidet sich, wenn man die heisse Lösung des sauren Oxalats genau mit Ammoniak neutralisirt, beim Erkalten als fadige gelbe Masse ab; löst sich in 148 Th. Wasser bei 16°, sehr schwer in kochendem Alkohol; krystallisirt aus letzterem in kleinen dunkelgelben Prismen; verliert im Exsiccator 11 Mol. Krystallwasser, den Rest bei 100—110°. — Das *saure Oxalat*, $NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5, C_2H_2O_4 + 3H_2O$, bildet kleine dünne blassgelbe Prismen, welche im Exsiccator 2 Mol. Krystallwasser abgeben, das letzte Molekül dagegen erst zwischen 110 und 115°. Bisweilen verwandelt das Salz sich beim Trocknen an der Luft oder auch in der Mutterlauge in schwefelgelbe, kurze, schwere Prismen, welchen die Formel $NC_{21}H_{22}(NO_2)O_5, C_2H_2O_4 + H_2O$ zuzukommen scheint. — Das *Bitartrat* löst sich leicht in Wasser, wird meist als gelbe gelatinöse Masse erhalten, selten in zarten gelben Prismen, die zu einer hornartigen Masse eintrocknen. — Das *Sulfat* löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung als gelatinische Masse aus, die sich in fadige Krystalle umsetzt. —

Protopin, $NC_{20}H_{19}O_5$. Nach der oben angegebenen Gewinnungsweise erhält man das Protopin nebst etwas Cryptopin in der Mutterlauge des Cryptopinbioxalats. Die Basen werden mit Ammoniak gefällt, mit Aether ausgeschüttelt, an Salzsäure übergeführt und die lauwarme Lösung der Chlorhydrate mit concentrirter Salzsäure ver-

setzt. Es scheidet sich Protopinchlorhydrat, gemengt mit etwas Cryptopinchlorhydrat ab; ersteres Salz ist schwer, körnig, haftet fest an den Glaswandungen, lässt sich daher von dem leichten Cryptopinchlorhydrat durch Abspülen mit etwas Wasser befreien. Das durch Ammoniak abgeschiedene Protopin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit etwas Kohle behandelt und nach Zusatz von etwas Weingeist mit etwas Ammoniak gefällt. — Das Protopin bildet ein weisses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, kochendem Benzin und Aceton; letztere lösen in der Kälte fast gar nichts. Chloroform löst es mässig, doch besser als andere Lösungsmittel. Aether löst es sehr wenig; frisch gefällt, löst es sich beim Ausschütteln mit Aether reichlicher, scheidet sich aber nach kurzer Zeit theilweise wieder aus; diese aus äusserst kleinen, zu Warzen oder Kügelchen vereinigten Prismen bestehenden Ausscheidungen sind sehr charakteristisch für das Protopin, da kein anderes Opiumalkaloid sie bildet; Cryptopin scheidet sich unter den nämlichen Umständen in Rhomboëdern aus. — Protopin löst sich etwas in Ammoniak, nicht in Kali- oder Natronlauge; färbt Eisenchlorid nicht. Concentrirte Salpetersäure giebt eine farblose Lösung, die sich durch die geringste Erwärmung gelb färbt. Reine concentrirte Salpetersäure giebt bei 20° eine gelbe Lösung, die dann roth, endlich bläulichroth wird; eisenoxydhaltige Säure giebt sogleich eine dunkelviolette Lösung; bei 150° werden beide Lösungen schmutzig braungrün. Das Protopin schmilzt bei 202° unter theilweisser Zersetzung; reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren; die Salze schmecken bitter, gelatiniren nicht. — Das *Chlorhrat* bildet grössere, anscheinend rhombische Prismen, sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser. — Das *Chloroplatinat*, $(NC_{20}H_{19}O_5.HCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser. — Das *Bitartrat* bildet kleine, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. — Das *Bioxalat* bildet warzenförmig vereinigte Prismen, löst sich leicht in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, jedoch leichter als das entsprechende Cryptopinsalz. — Das *Sulfat* bildet kleine Nadeln. — Aus einer Quantität von Material, welche etwa 80 Grm. Cryptopin lieferte, erhielt Verf. nur etwa 1,5 Grm. Protopin.

Laudanosin, $NC_{21}H_{27}O_4$. Es wird nach der früher beschriebenen Darstellungsweise gemengt mit etwas Thebaïn, Cryptopin und Protopin erhalten. Zur Trennung behandelt man mit Aether, welcher das Laudanosin sehr leicht, die andern Basen dagegen sehr wenig löst, löst den nach Verjagung des Aethers bleibenden Rückstand in Essigsäure und fällt die schwach saure Lösung mit einem kleinen Ueberschuss von Jodkalium, wodurch das Laudanosinhydrat als anfangs weisses, später gelblich werdendes Krystallpulver erhalten wird, während die Beimengungen gelöst bleiben. Die mit Ammoniak abgeschiedene Base wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und wieder mit Ammoniak gefällt. — Das Laudanosin

wird so in weissen Flocken erhalten, die sich bald in leichte krystallinische Massen verwandeln. Aus Alkohol krystallisirt es, wenn es ganz rein ist, in hübschen Prismen, aus kochendem Benzin in Nadeln, aus Aether in blumenkohlartigen Massen. Es löst sich bei 16° in 19,3 Th. Aether, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, leicht in siedendem Benzin und Petroleumäther, wenig in letzteren Flüssigkeiten in der Kälte, nicht in Wasser. Es löst sich nicht in Kali- und Natronlauge, nur spärlich in verdünnter Kalkmilch; wird es aus Lösungen durch überschüssiges Ammoniak gefällt, so bleibt sehr wenig gelöst; lässt sich durch Ausschütteln mit Aether der ammoniakalischen Lösung entziehen. Es schmilzt bei 89°, bei 110° beginnt Zersetzung, indem sich in der Schmelze rothe Streifen zeigen. Es reagirt stark alkalisch, neutralisirt die Säuren, schmeckt sehr schwach bitter, die Salze schmecken dagegen äusserst bitter. Es färbt Eisenchlorid nicht, giebt mit concentrirter Salpetersäure eine anfangs farblose Lösung, welche bald gelb wird, besonders beim Erhitzen. In Salpetersäure von 1,06 spec. Gew. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur farblos auf, die Lösung wird beim Erwärmen gelb, entwickelt farblose Gase und trübt sich dann beim Erkalten milchig, indem eine neue Substanz sich in Oeltröpfchen abscheidet. Aether entzieht der sauren Lösung diese Substanz und hinterlässt sie beim Verdunsten in concentrisch gruppirten Prismen, die sich in verdünnter Schwefelsäure nicht lösen, in kochendem Wasser schmelzen und von Ammoniak nicht unerheblich gelöst werden. Der salpetersauren Lösung wird noch eine, offenbar basische Substanz entzogen, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt wurde; letztere krystallisirt in gelben Prismen, löst sich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt. Reine concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa, jedoch etwas intensiver als mit Laudanin, bei 150° schmutzig-rothviolett; eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich bei 20° braunroth, bei 150° anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett. Dieses Verhalten gleicht dem des Laudanins, welches dem Laudanosin homolog ist. — Die Laudanosinsalze lösen sich im allgemeinen etwas leichter, als die Laudaninsalze. — Das *Chlorhydrat* ist amorph, löst sich leicht Wasser, krystallisirt auch nach Zusatz von etwas Salzsäure nicht. — Das *Chloroplatinat*, $(NC_{21}H_{27}O_4.HCl)_2 + PtCl_4 + 3H_2O$, ist ein gelber amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heissem Wasser und darin schmelzend, etwas beständiger als das Laudaninchloroplatinat. — Das *Jodhydrat*, $NC_{21}H_{27}O_4.HJ + {}^1/_2H_2O$, scheidet sich auf Zusatz schwach angesäuerter Jodkaliumlösung zur Lösung des Acetats oder Chlorhydrats aus, anfangs als milchige Trübung, die sich dann in farblose kleine Prismen verwandelt; wird bei längerem Verweilen in der Mutterlauge gelb; löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol. — Das *neutrale Oxalat* ist amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das *saure Oxalat*, $NC_{21}H_{27}O_4,C_2H_2O_4 + 3H_2O$, krystallirt in zarten, in Wasser leicht löslichen Prismen.

Hydrocotarnin, $NC_{12}H_{15}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Hydrocotarninchlorhydrat wird aus wenig Wasser umkrystallisirt, die von der Mutterlauge befreiten Krystalle mit Kalilauge zerlegt, die Base durch Ausschütteln mit Aether gelöst und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumbicarbonatlösung verdunstet. Das Hydrocotarnin bleibt in monoklinen, oft sehr grossen Krystallen. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzin und Aether. Es schmilzt bei 50° zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit; bei 57° verliert es das Krystallwasser, bleibt dann beim Erkalten längere Zeit flüssig, erstarrt jedoch ebenfalls krystallinisch beim Berühren mit einer Nadel. Bei 70° bleibt es farblos, bei etwa 80° wird es gelb, bei 100° roth, bei 100—120° unter steigender Zersetzung dunkelroth; bei 110° beginnt die Entwicklung weisser nach roher Carbolsäure riechender Dämpfe; es verliert, wenn es auch nur kurze Zeit auf 100° erhitzt wird, sehr bedeutend an Gewicht; der bleibende Rückstand differirt nicht wesentlich von der Zusammensetzung des wasserfreien Alkoloids, doch kann es bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirt werden. Reine und eisenoxydhaltige concentrirte Schwefelsäure geben eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen intensiv carmoisinroth wird, dann blauviolette Streifen zeigt und schliesslich rothviolett wird. Es verhält sich also gegen Schwefelsäure gerade wie Narcotin, doch scheint dieselbe Intensität der Farben mit bedeutend geringeren Mengen von Hydrocotarnin erhalten zu werden als von Narcotin. Concenrrirte Salpetersäure wird gelb gefärbt. Es löst sich nicht in Kali- und Natronlauge; Kalilauge scheidet es aus der Lösung des Chlorhydrats zuerst in Oeltröpfchen ab, die sich allmählich in farblose Prismen verwandeln. Ammoniak erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats ebenfalls eine milchige Trübung, doch verschwindet diese auf Zusatz von Ammoniak, und dann scheidet das Alkaloid sich aus der ammoniakalischen Lösung in grossen, farblosen, sechsseitigen monoklinen Tafeln aus. Es färbt Eisenchlorid nicht, reagirt alkalisch, neutralisirt die Säuren, schmeckt anfangs schwach bitter, später entsteht auf der Zunge ein länger andauerndes Brennen. Fein zerrieben scheint es im Exsiccator etwas Krystallwasser zu verlieren. — Das Hydrocotarnin hat viel Aehnlichkeit mit dem Cotarnin; Verf. hebt hervor, dass die vorliegenden Analysen des Cotarnins (Gmelin's Handb. VII., 1067.) nicht gut mit der gewöhnlich angenommenen Cotarninformel $NC_{12}H_{13}O_3$ übereinstimmen, und hält es für möglich, dass auch die Zersetzung des Narcotins beim Erhitzen mit Wasser vielleicht nicht in der bisher angenommenen Weise, sondern nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Narcotin}}{NC_{22}H_{23}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrocotarnin}}{NC_{12}H_{15}O_3} + \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5}$$

verlaufe. — Die meist sehr schwierig krystallisirenden Hydrocotarninsalze schmecken bitter. — Das *Chlorhydrat,* $NC_{12}H_{15}O_3 + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet lange, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Prismen. — Das *Chloroplatinat,* $(NC_{12}H_{15}O_3.HCl)_2 + PtCl_4$, ist ein gelber, amorpher

Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — Das Chlorhydrat giebt mit *Quecksilberchlorid* einen weissen, amorphen Niederschlag, mit *Goldchlorid* in concentrirterer Lösung einen braunrothen, harzigen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag, in ziemlich verdünnten Lösungen gelbbraune Prismen oder rhombische Blättchen. — Das *Jodhydrat,* $NC_{12}H_{15}O_3.HJ$, bildet kurze gelbliche Prismen, löst sich in 50,6 Th. Wasser von 18⁰, sehr leicht in kochendem Wasser. — Das *Pikrat* scheidet sich auf Zusatz von Kaliumpikrat zur Lösung des Chlorhydrats anfangs ölig ab, bald entstehen aber hübsche, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen. —

Eine Anzahl der fünfzehn, jetzt bekannten Opiumalkaloide lässt sich in mehrere homologe Reihen ordnen, deren Glieder auch Aehnlichkeit zeigen:

Morphin $NC_{17}H_{19}O_3$, Pseudomorphin $NC_{17}H_{19}O_4$, Papaverin $NC_{21}H_{21}O_4$
Codeïn $NC_{18}H_{21}O_3$, Laudanin u. Codamin $NC_{20}H_{25}O_4$, Lanthopin $NC_{23}H_{25}O_4$,
Laudanosin $NC_{21}H_{27}O_4$.

In den beiden ersten Reihen erhöht sich neben dem Kohlenstoffgehalt der basische Charakter; das Codeïn ist eine stärkere Base als das Morphin, das Laudanosin eine stärkere Base als das Pseudomorphin. Die Jodhydrate der Pseudomorphinreihe zeichnen sich aus durch Schwerlöslichkeit. Papaverin und Lanthopin reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine neutral reagirenden Salze. — Verf. ordnet ferner die Opiumalkaloide mit Ausnahme des Mekonidins, über dessen Verhalten Angaben fehlen, nach ihrer Färbung beim Erwärmen mit concentrirter reiner Schwefelsäure in vier Gruppen, von welchen zwei in je zwei Unterabtheilungen zerfallen:

I. *Morphingruppe* : *α*) Morphingruppe im engeren Sinn: Morphin, Codeïn, Pseudomorphin; Färbung: schmutzig dunkelgrün. *β*) Laudaningruppe: Laudanin, Codamin, Laudanosin; Färbung: schmutzig rothviolett.

II. *Thebaïngruppe*: Thebaïn, Cryptopin, Protopin; Färbung: schmutziggrün bis braungrün.

III. *Papaveringruppe:* *α*) Papaverin; Färbung: dunkelviolett; Narceïngruppe: Narceïn, Lanthopin; Färbung: schwarzbraun bis dunkelbraun.

IV. *Narcotingruppe*: Narcotin, Hydrocotarnin; Färbung: schmutzig rothviolett.

Das Verhalten von I,*β* fällt anscheinend mit dem von IV. zusammen, doch ist die Nüance nicht ganz gleich, und bei Anwendung von eisenoxydhaltiger Säure färbt sich I,*β* dunkelviolett, während IV. wieder schmutzig rothviolett wird.

Methylirung der Phenylgruppe im Anilin.

Von A. W. Hofmann und C. A. Martius.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 742.)

Das als Ausgangspunkt dienende Anilin war mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden. Es siedete constant bei 182⁰; selbst wenn grössere Mengen der Destillation unterworfen wurden, war bei 183⁰ Alles übergegangen. Das Anilin wurde in salzsaures Salz verwandelt und 10 Kilogrm. des krystallisirten Hydrochlorats mit 6 Kilo reinen Methylalkohols in einem grossen emaillirten Autoclaven während 8—10 Stunden einer Temperatur von 280—300⁰ unterworfen. Nach der Digestion wurde das Reaktionsprodukt mit starker Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene basische Oel durch einen Dampfstrom übergetrieben. Die Methylirung war mit bestem Erfolg von Statten gegangen; das gebildete Produkt enthielt kein Anilin mehr, dagegen reichliche Mengen eines gegen 200⁰ siedenden Oeles, welches offenbar aus einem Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin bestand. Es waren indessen in dem Produkte noch andere Körper vorhanden, wie man alsbald an dem Umstande erkannte, dass kleine Mengen des gebildeten basischen Oeles erst bei höherer Temperatur überdestillirten. Diese Erscheinung ist den französischen Beobachtern nicht entgangen, da sie aber bei ihren Versuchen wesentlich industrielle Interessen verfolgten, so haben sie diesen Nebenprodukten keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt, sondern sich mit der Annahme begnügt, dass in dem Processe hochsiedende *polymere* Verbindungen gebildet werden. Diese Auffassung schien indessen nur geringe Wahrscheinlichkeit zu haben, im Gegentheil lag die Vermuthung nahe, dass hier, nachdem sich die Methylirung der Amidgruppe vollzogen hatte, der Phenylkern des Anilins angegriffen worden sei. Um in dieser Beziehung schnell Klarheit zu gewinnen, wurde das ganze Produkt der ersten Operation wieder in Chlorhydrat umgewandelt und von neuem, diesmal 12 Stunden lang, und mit einem Ueberschusse von Methylalkohol in dem Autoclaven auf 300⁰ erhitzt. Nach der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und Wasserdampf wurden wieder reichliche Mengen eines basischen Oeles erhalten. Dieses Oel besass im Allgemeinen noch immer den Charakter des Produktes der ersten Operation; als aber das mittelst Kaliumhydrat entwässerte Oel der Destillation unterworfen wurde, zeigte es sich, dass durch die zweite Behandlung eine ganz wesentliche Veränderung eingetreten war. Einmal begann das Oel erst bei höherer Temperatur, gegen 210⁰, zu sieden, dann aber enthielt es eine viel grössere Menge hochsiedender Produkte; das Thermometer stieg am Schlusse der Operation bis auf 300⁰.

Bei der Destillation des entwässerten basischen Oeles wurde ein langsames, aber continuirliches Steigen der Temperatur beobachtet;

keine Andeutung irgend welchen constanten Siedepunktes. Zur Feststellung des Substitutionsgrades der in dem Gemenge enthaltenen Basen wurden verschiedene Fraktionen mit Jodmethyl behandelt. Es ergab sich, dass, welche Fraktion immer zu dem Ende verwendet wurde, die Einwirkung des Jodmethyls unter lebhafter Wärmeentwicklung die Bildung eines schön krystallisirten Jodids bedingte. Alle diese Jodide waren einerseits durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkali, andererseits durch ihre Ueberführbarkeit mittelst Silberoxyd in stark alkalisch reagirende Hydroxylkörper leicht als Jodverbindungen von *Ammoniumbasen* zu erkennen. Es war mithin klar, dass das zu untersuchende Produkt ein Gemenge *tertiärer Basen* war, deren Natur, so durfte man erwarten, sich am schnellsten und sichersten durch Ueberführung in die entsprechenden Ammoniumbasen und deren Analyse würde ermitteln lassen. Um die Aufgabe in diesem Sinne zu lösen, wurde eine Reihe von Produkten von verschiedenen Siedepunkten, welche bei den Fraktionsversuchen erhalten worden waren, mit Jodmethyl behandelt und die gewonnenen Jodide durch Lösung in Alkohol und Fällung mit Aether, dann durch mehrfaches Umkrystallisren aus Alkohol und schliesslich aus Wasser möglichst gereinigt. Aus diesen Jodiden wurden mittelst Chlorsilber die entsprechenden Chloride gewonnen und aus diesem Platinsalze dargestellt, welche, damit noch eine weitere Scheidung stattfände, entweder partiell gefällt oder durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wurden. Die Jodide sowohl als die Platinsalze dieser Ammoniumbasen wurden analysirt und auf diese Weise die Zusammensetzung der tertiären Monamine, aus denen sie entstanden waren, festgestellt. Es zeigte sich, dass hier zunächst die Methylirung in dem NH_2 erfolgt; erst wenn diese vollendet ist, vollzieht sich die Methylirung auch in dem andern Theile der Verbindung, in der Phenylgruppe. Man hat also zunächst die beiden Gleichungen $C_6H_5.NH_2.HCl + 2CH_3OH = C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + 2H_2O$; und dann: $C_6H_4H.N(CH_3)_2.HCl + CH_3.OH = C_6H_4.CH_3.N(CH_3)_2HCl + H_2O$; u. s. w. Diese Gleichungen drücken allerdings nur das Endresultat der Reaktionen aus. Es ist kaum zu bezweifeln, dass sich zunächst Chlormethyl und Wasser bildet und dass das Chlormethyl das eigentliche Agens der Substitution ist. Es ist den Verf.'n mittelst des angedeuteten Verfahrens gelungen, in dem basischen Oele neben *Dimethylanilin* noch vier andere dimethylirte Monamine, nämlich das *dimethylirte Toluidin, Xylidin, Cumidin* und *Cymidin* mit Sicherheit nachzuweisen, also die Verbindungen: Dimethylirtes Anilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$; Toluidin, $C_6H_4.CH_3.N(CH_3)_2$; Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$; Cumidin, $C_6H_2(CH_3)_3N(CH_3)_2$; Cymidin, $C_6H(CH_3)_4.N(CH_3)_2$.

In dieser Reihe fehlt noch das Endglied $C_6(CH_3)_5N(CH_3)_2$. Die Verf. haben diesen Körper in den höchsten Destillationsprodukten bis jetzt vergeblich gesucht; es soll damit nicht gesagt sein, dass er in denselben nicht enthalten sei. Die mit Jodmethyl aus diesen höchsten Destillationsprodukten erhaltene Jodverbindung zeigt nur geringe Kry-

stallisationsfähigkeit; dasselbe gilt von dem aus ihr dargestellten Platinsalze, so dass vielleicht nur die Schwierigkeit, dem Körper beizukommen, die Verf. verhindert hat, sein Vorhandensein festzustellen.

Dimethylanilin. Bei wiederholter Destillation der Gesammtflüssigkeit, welche Anfangs bei 210° zu sieden begann, sank der Siedepunkt plötzlich auf 196°. Das zwischen 196 und 200° übergehende Destillat war fast reines Dimethylanilin, welches durch die Analyse des mittelst Jodmethyls aus ihm dargestellten Phenyltrimethylammoniumjodids, $[(C_6H_5)(CH_3)_3N]J$, und des entsprechenden Platinsalzes erkannt wurde. *Dimethyltoluidin.* Die Fraktion 209—211 bestand zum grossen Theile aus dieser Verbindung. Die Base vereinigte sich mit Jodmethyl zu dem besonders schön krystallisirten Tolyltrimethylammoniumjodid, $[[(C_6H_4(CH_3)](CH_3)_3N]J$. Das entsprechende Platinsalz krystallisirt in prächtigen Prismen. *Dimethylxylidin.* Fraktion 218—222 lieferte mit Jodmethyl ebenfalls noch ein sehr gut krystallisirendes Jodid, nämlich das Xylyltrimethylammoniumjodid, $[[C_6H_3(CH_3)_2](CH_3)_3N]J$. In dem gut krystallisirten Platinsalz wurde auch der Kohlenstoff bestimmt. *Dimethylcumidin.* Bei den höheren Fraktionen war die Reinigung durch Destillation nicht so weit fortgesetzt worden, als bei den niedriger siedenden Produkten, daher denn das dimethylirte Cumidin sowohl in der Fraktion 225—230 als auch in der Fraktion 240—245 aufgefunden wurde. Das Jodid ist schon etwas schwerer löslich in Wasser als die Salze der niedriger siedenden Fraktionen. Cumyltrimethylammoniumjodid, $[[C_6H_2(CH_3)_3](CH_3)_3N]J$. *Dimethylcymidin.* Diese Base wurde sowohl in der Fraktion 255—260 als auch in der Fraktion 270—275 constatirt. Cymyltrimethylammoniumjodid, $[[C_6H(CH_3)_4](CH_3)_3]J$.

Die Methylirung des starren Toluidins geht mit der grössten Leichtigkeit unter fast explosionsartigen Erscheinungen von Statten. Das zunächst gebildete Methyltoluidin siedet constant bei 202—203°. Lässt man auf dieses von Neuem Jodmethyl einwirken, so wird die Reaktion bereits durch Erzeugung von Tolyltrimethylammoniumjodid bis zu einem gewissen Grade getrübt. Das durch Destillation mit Natronlauge aus dem Reaktionsprodukt geschiedene Dimethylanilin enthält natürlich noch immer die der Menge der gebildeten Ammoniumbase entsprechende Quantität Methyltoluidin. Es wurde daher von Neuem methylirt und so neben neuen Quantitäten der Ammoniumbase reines Dimethyltoluidin von dem Siedepunkt 207—208° erhalten. Diese Flüssigkeit war im Geruch von der zwischen 209—211° siedenden Fraktion des Produktes nicht zu unterscheiden. Mit den Säuren konnten ebenfalls keine krystallisirbaren Salze erhalten werden, dagegen schien Verf. die aus Toluidin bereitete Dimethylbase mit grösserer Leichtigkeit ein Platinsalz zu liefern. Dasselbe fiel auch ölig, aber erstarrte viel schneller als das aus dem synthetisch erhaltenen, auch waren die Krystalle stets besser ausgebildet, obwohl sie denselben Habitus zeigten. Dasselbe gilt von den Jodiden der trimethylirten Ammoniumbase. Auch hier, obwohl die Eigenschaften nahezu zusam-

menfielen, zeigte sich eine eine etwas grössere Krystallisationsfähigkeit auf Seiten der aus dem starren Toluidin erhaltenen Verbindung. Es verdient bemerkt zu werden, dass schliesslich noch die Jodide des aus den beiden Quellen erhaltenen Tolyltrimethylammoniums hydroxylirt und durch Destillation unter Wasserabspaltung in die tertiären Monoamine zurückgeführt wurden. Bei den so gewonnenen Produkten liessen sich keinerlei Verschiedenheiten mehr wahrnehmen.

Chemische Mittheilungen.

Von E. Priwoznik.

(Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien mitgeth. am 14. März 1872.)

I. Ueber eine chemische Veränderung antiker Bronze.

Hofrath v. Schrötter fand in einem der alten Keltengräber bei Halstatt eine auf einer antiken Haue aus Bronze sich gebildete und 5—20 Mm. mächtige Kruste, welche ihres auffallenden Aussehens wegen dem Verf. zur chemischen Untersuchung gefälligst überlassen wurde. Man kann an den Bruchstücken deutlich drei Schichten unterscheiden, darunter sich die oberen zwei nur schwer von einander trennen lassen. — Die äussere und zugleich mächtigste ist von indigblauer Farbe und besteht aus Einfach-Schwefelkupfer (Covellin, Kupferindig). Die zweite ist schwarzbraun und leicht als Halb-Schwefelkupfer (Kupferglanz) erkennbar; sie enthält 15 Proc. Zinn. Die dritte Schichte ist leicht von der zweiten trennbar, da sie aus einem feinen schwarzen Pulver besteht; sie enthält 23,2 Proc. Zinn und noch überdies die zufälligen Bestandtheile der antiken Bronze, nämlich Arsen, Antimon und Nickel. — Dieser Umstand liefert den Beweis, dass die in Rede stehende Kruste durch chemische Veränderung der Bronze selbst und nicht etwa durch Ablagerung von aussen entstanden ist. Offenbar fand eine Wanderung des Zinnes und der Nebenbestandtheile von aussen nach innen statt, da es nicht wahrscheinlich ist, dass umgekehrt das Kupfer nach aussen gedrängt wurde, um sich mit dem Schwefel zu verbinden. — Diese Umwandlung der Bronze wurde offenbar durch den Einfluss von löslichen Schwefelmetallen oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt.

II. Ein Beitrag zur Bildung von Schwefelmetallen.

Die eben beschriebene Untersuchung veranlasste den Verf. zu einer Reihe von Versuchen über das Verhalten mehrerer Metalle gegen

die Lösungen der Supersulfurete des Ammons und der Alkalien bei lang andauernder Berührung mit demselben, welche folgende Resultate ergaben: 1) Kupfer wandelt sich je nach Umständen in blau gefärbtes Sulfid oder in Sulfür um. — 2) Es ist hiermit ein Mittel gegeben, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhaltenen und in der Regel gelblich gefärbten Lösungen von Ammonium-, Kalium- und Natriumsulfuret vollkommen rein und wasserhell darzustellen. — 3) Silber überzieht sich mit einer krystallinischen bleigrauen Kruste von Schwefelsilber. — 4) Zinn und Nickel sind in nicht unbedeutender Menge in gelbem Schwefelammon löslich. — 5) Eisen überzieht sich mit einem schwachen sammtschwarzen Anfluge. — 6) Cadmium, Blei, Wismuth, Antimon, Zink und Kobalt verändern sich selbst bei mehrmonatlicher Berührung mit Mehrfachschwefelammon nur höchst unbedeutend. — 7) Eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron wandelt Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam, in der Kochhitze aber rascher, in Schwefelmetalle um, während sich schwefligsaures Natron bildet. 100 Th. feinvertheiltes Silber, wie es durch Fällung mittelst Kupfer erhalten wird, gaben nach 24 stündigem Kochen mit der genannten Lösung 19,7 Th. Schwefelsilber; demnach blieben 82,78 Th. des zum Versuche verwendeten Silbers unverändert. 100 Th. eines mittelst Zink gefällten Kupfers gaben unter denselben Verhältnissen 25,9 Th. Halb-Schwefelkupfer.

Darstellung der Aethylenbasen im Grossen. Von A. W. Hofmann. Verf. hat 30 Kilo bei 70—100 siedende gechlorte Aethylwasserstoffe von der Chloralfabrikation mit einem Ueberschusse alkoholischen Ammoniaks auf 100—120° erhitzt. Die nach acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf etwa 110° erhaltene braune Flüssigkeit wurde zunächst von dem ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und alsdann durch Destillation von dem Alkohol und den nicht angegriffenen Chloriden befreit. Aus dem zurückbleibenden Syrup schossen alsbald kleine Nadeln an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind, gereinigt wurden. Diese Krystalle sind das Chlorhydrat des Aethylendiamins $C_2H_{10}N_2Cl_2 = (C_2H_4)H_4N_2, 2HCl$, dessen Reinheit durch die Analyse festgestellt wurde. Durch direkte Krystallisation wurden etwa 1½ Kilogramm dieses schönen Salzes gewonnen, welches in prächtigen silberglänzenden, 10—15 Centimeter langen Nadeln anschiesst. Wenn sich keine Krystalle mehr absetzen, so wird die braune Mutterlauge mit Natriumhydrat destillirt; die ersten Destillate liefern wieder mit Salzsäure Krystalle des bereits genannten Salzes. Die späteren Fraktionen enthalten die höheren Aethylenbasen, *Diamine* und *Triamine*. (Dt. chem. Ges. Berlin. 1871. 666.)

Beiträge zur Kenntniss der Benzyläther. Von Fr. Sintenis. Es wurden zunächst einige Benzyläther und zwar der Benzylmethyl- und der Benzyläthyläther unter den verschiedenen Bedingungen, unter welchen sonst die Bildung von Substitutionsprodukten erfolgt, der Einwirkung von

Chlor ausgesetzt. Es wurde ferner der Chlorbenzyläthyläther, $C_6H_4ClCH_2OC_2H_5$, der wegen seines Chlorgehaltes im aromatischen Kern sich von den normalen Aethern unterscheiden konnte, in Arbeit genommen. Es wurde endlich der Benzylphenyläther, $C_6H_5CH_2OC_6H_5$, in den Kreis der Untersuchung gezogen, weil er seiner eigenthümlichen Constitution wegen besonders interessante Resultate erwarten liess. Aus vielen Beobachtungen ergab sich, dass die Benzyläther bei direkter Einwirkung von Chlor oder Brom weder in der Kälte noch in der Wärme Substitutionsprodukte zu bilden im Stande sind, dass sie vielmehr zersetzt werden. Erst durch Herstellung eigenthümlicher Bedingungen gelang es, einige Substitutionsprodukte des Benzylphenyläthers darzustellen. Behandelt man den Benzylmethyläther (Siedepunkt 167 – 168°) oder den Benzyläthyläther mit trocknem Chlor in der Kälte, so entstehen als Zersetzungsprodukte Bittermandelöl, C_6H_5COH und Chlormethyl oder Chloräthyl unter Freiwerden von Salzsäure. Der Chlorbenzyläthyläther zerfällt unter den gleichen Bedingungen in gechlortes Bittermandelöl, C_6H_4ClCOH und Chloräthyl. Bei Behandlung dieser Aether mit Chlor in der Siedehitze werden aus dem Benzylmethyl- und Benzyläthyläther, Benzoylchorid, C_6H_5COCl und Chlormethyl resp. Chloräthyl, aus dem Chlorbenzyläther, Chlorbenzoylchlorid, $C_6H_4ClCOCl$, und Chloräthyl erhalten. Als der Benzyläthyläther bei Anwesenheit von Jod mit Chlor in der Kälte behandelt wurde, entstand gechlortes Bittermandelöl, C_6H_4ClCOH, und auffallender Weise Jodäthyl anstatt Chloräthyl. Das so gewonnene gechlorte Bittermandelöl kochte bei 210—213° und lieferte bei Oxydation Parachlorbenzoësäure. Auch der Benzylphenyläther, $C_6H_5CH_2OC_6H_5$, zeigte ebenso wenig Beständigkeit gegen Chlor, Brom und Jod. Was die Darstellung dieses Aethers, der von Lauth und Grimaux bereits in unreinem Zustande erhalten wurde, anlangt, so gelang es, denselben vollkommen rein zu erhalten. Man erhitzt Benzylchlorid mit Phenolkalium in alkoholischer Lösung, destillirt nach vollständiger Zersetzung den Alkohol ab, entfernt durch Destillation mit Wasserdämpfen die Verunreinigungen, welche aus Phenol, Benzylchlorid u. s. w. bestehen und behält im Rückstand den Aether als ölige Subtanz neben Chlorkalium. Letzteres wird in Wasser gelöst. Der Aether erstarrt in der Kälte bald zu einer festen Masse, die nach dem Trocknen durch Destillation gereinigt wird. Der auf diese Weise bei 280 bis 290° erhaltene Körper lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Sein Siedepunkt liegt bei 286—287°, sein Schmelzpunkt bei 38—39°. Als Chlor und Brom auf diesen Aether in der Kälte einwirkten, wurden als Zersetzungsprodukte Trichlorphenol (Schmelzpunkt 57—58°) und Tribromphenol (Schmelzpunkt 95°) einerseits und Benzylchlorid resp. Benzylbromid andererseits erhalten. Eine Zersetzung in dieser Richtung, natürlich mit Bildung weniger substituirter Phenole, trat schon bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Aether ein. Es liegt auf der Hand, dass das Halogen im ersten Moment ein Wasserstoffatom des unmittelbar mit Sauerstoff zusammenhängenden Phenyls ersetzt hat und erst dann die Spaltung des Moleküls eingetreten sein kann. Diese konnte nur durch die gebildete Wasserstoffsäure hervorgerufen sein, in ähnlicher Weise, wie die Anisole durch Jodwasserstoff zerlegt werden. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass auch der reine Aether bei dem Erhitzen mit Wasserstoff dieselbe Zersetzung zeigen würde. Dieser Voraussetzung entsprach ein qualitativer Versuch, indem nach Erhitzen des Benzylphenyläthers mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° als Zersetzungsprodukte Benzylchlorid und Phenol erhalten wurden. Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass es durch Hinwegnahme der gebildeten Wasserstoffsäure im Moment des Entstehens gelingen werde, die Verseifung des Aethers zu vermeiden und so Substitutionsprodukte zu erhalten. Verf. hat sich mit Erfolg des frisch gefällten Quecksilberoxyds bedient, welches bekanntlich von Hlasiwetz zu einem ähnlichen Zweck bei der Darstellung von Jodphenolen schon angewandt worden ist.

Bromsubstitutionsprodukte können in folgender Weise dargestellt wer-

den. In der alkoholischen Lösung des Aethers wird etwas mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd vertheilt und Brom allmälig hinzugefügt. Die aus der durch die eingetretene Reaktion erhitzten Flüssigkeit nach dem Erkalten sich abscheidende ölige Verbindung wird abgehoben und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von dem Quecksilberbromid und durch Lösen in Aether von dem Quecksilberoxyd befreit. Sie erstarrt nach dem Verdunsten des Aethers fast ganz zu einer festen Masse. Diese wird durch Auspressen möglichst gereinigt und aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Es entstehen so lange, weisse Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol sind. Natronlauge und kohlensaures Natron lassen sie unverändert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59–59°,5. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $C_{13}H_{11}OBr = C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$ zu. Zur Darstellung des Chlorsubstitutionsproduktes verfährt man in folgender Weise. Man lässt auf den in alkoholischer Lösung befindlichen Aether so lange Chlor einwirken, bis das im Ueberschuss vorhandene Quecksilberoxyd fast vollständig in Quecksilberchlorid verwandelt ist. Aus der heissen alkoholischen Lösung, welche von dem zurückgebliebenen Quecksilberoxyd abgegossen wird, entstehen nach dem Erkalten Krystalle neben einer öligen Verbindung. Die Krystalle werden herausgenommen, ausgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie haben die Gestalt von langen Nadeln, ihr Schmelzpunkt liegt bei 71—71°,5. In den übrigen Eigenschaften verhalten sie sich dem Benzylmonobromphenyläther analog. Ihre Formel ist, wie die Analysen ergaben: $C_{13}H_{11}OCl = C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl$. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 697.)

Vermischte Notizen. Von L. Henry. *Bichlorojodhydrin*, $(C_3H_5)Cl_2J$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chlorojodhydrin $(C_3H_5)Cl.J.(HO)$. Man reinigt ihn nach dem gewöhnlichen Verfahren. Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, von schwach ätherartigem Geruch, welche an der Luft, wie die Jodverbindungen im Allgemeinen, sich braun färbt. Die Dichte bei 9° ist = 2,0476, der Körper siedet, ohne sich zu zersetzen, bei ungefähr 205°. Er reagirt neutral, wird aber schnell sauer, wenn er feucht ist. Er ist unlöslich in Wasser. Simpson (Ann. Chem. Pharm. 136, 141.) hat einen ähnlichen Körper bei der Einwirkung von Chlorjod auf Jodallyl $(C_3H_5)J$ erhalten.

Chlorobromjodhydrin, $(C_3H_5)Cl.Br.J$. Dieser Körper entsteht, wenn man Phosphorpentabromid auf Chlorojodhydrin wirken lässt und ihn auf die gewöhnliche Weise reinigt. Er ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, wenn er frisch bereitet ist, welche einen schwach ätherischen Geruch besitzt. Die Verbindung wird im Lichte schnell braun, und bei Gegenwart von Wasser sauer. Sie ist unlöslich im Wasser. Dichte bei 9° = 2,325. Man kann den Körper nicht destilliren. Verf. hat ein ähnliches Produkt bei der Einwirkung von Chlorjod auf Bromallyl erhalten (Deut. chem. Ges. Berlin. 3, 351.)

Chlorobromnitrin, $(C_3H_5)ClBr(NO_3)$. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chlorobromhydrin, $(C_3H_5)(HO)BrCl$. Man fügt letzteres in kleinen Mengen unter Umrühren zu dem Gemenge von Salpeter- und Schwefelsäure. Die Reaktion ist wenig lebhaft; das Produkt sinkt zu Boden, man wäscht es mit Sodalösung und Wasser und trocknet es über $CaCl_2$. Man erhält so eine dicke Flüssigkeit, welche frisch bereitet farblos ist, sich jedoch bald braun färbt; sie besitzt einen stechenden Geruch und bittersauren Geschmack und ist unlöslich im Wasser. Die Dichte bei + 9° ist = 1,7904. Der Körper ist schwer verbrennlich.

Chloronitroschwefelsaures Glycerin, $(C_3H_5)Cl(NO_3)(HSO_4)$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf chloroschwefelsaures Glycerin (Oppenheim, Deut. chem. Ges. Berlin, 3, 735.) oder bei der Einwirkung eines Gemenges von Salpeter- und Schwefelsäure auf

Epichlorhydrin. Er ist eine sehr dicke, zähe Flüssigkeit, welche nicht destillirbar und in Wasser unlöslich ist.

Bichloracetin, $(C_3H_5)Cl_2(C_2H_3O_2)$. Man erhält dieses Produkt bei der Einwirkung des Dichlorhydrins, $(C_3H_5)Cl_2(HO)$, auf Acetylchlorid. Man erhitzt das Gemenge am Rückflusskühler im Wasserbade, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Alsdann destillirt man, wobei der grösste Theil bei 190—205° übergeht; diese Portion wurde nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen über $CaCl_2$ rectificirt. Man erhält so eine farblose neutrale Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Seine Dichte bei 8° ist = 1,274, er siedet unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei 194—195° (uncorr.)

Bromodiäthylin des Glycerins, $(C_3H_5)Br(C_2H_5O)_2$. Man erhält diesen Körper, wie das entsprechende *Chloro*-äthylin, bei der Einwirkung des Phosphorpentabromids auf Diäthylin, $C_3H_5(HO)(C_2H_5O)_2$. Der Körper ist eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit von ätherischem, stechendem Geruch; sein Dampf reizt zu Thränen, er ist unlöslich in Wasser, seine Dichte bei 8° ist = 1,258, er siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 200° (195—205°)

Glycerinsäureäther, $1,C_3H_3O.(OH)_2C_2H_5O$. Verf. erhitzte während einiger Stunden im zugeschmolzenem Rohr auf 170—190° ein Gemenge von 1 Vol. sehr syrupdicker Glycerinsäure und 3—4 Vol. absoluten Alkohols. Das Gemenge wird hierauf destillirt; nachdem der Alkohol verdampft ist, steigt das Thermometer rasch auf 200°, der grösste Theil geht bei 220° über, bei 240° bläht sich der Rückstand auf und es destilliren saure Produkte. Der von 200—250° destillirende Theil wird abermals destillirt und dabei das bei 220—250° übergehende besonders aufgefangen. Dieser Theil wird nochmals destillirt, was dabei bei 230—240° siedet, ist das Produkt. Das glycerinsaure Aethyl ist eine dicke, zähe, farblose Flüssigkeit von bitterm Geschmack, welche neutral reagirt, jedoch in feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser schnell sauer wird. Seine Dichte bei 6° beträgt 1,193. Es siedet bei ungefähr 230—240° bei gewöhnlichem Druck (uncorr.). Salpeterschwefelsäure verwandelt den Körper in $(C_3H_3O)(C_2H_5O)(NO_3)_2$, welcher ein leichtverbrennliches, in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet. Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf Glycerinsäureäther und giebt ein chlorhaltiges unlösliches Produkt, welches wahrscheinlich chlorpropionsaures Aethyl, $CH_2Cl—CH_2—CO(C_2H_5O)$, ist. Die Menge dieses Körpers war zu gering, um ihn zu analysiren.

Glycolsaurer Diäthyläther, $(C_2H_5O)CH_2.CO(OC_2H_5)$. Man erhält diese Verbindung leicht und schnell bei der Einwirkung des Monochloressigäthers auf Natriumalkoholat. Man fügt die Auflösung des Natriumalkoholats in absolutem Alkohol nach und nach zu dem Monochloressigsäureäther; die Reaktion ist energisch und es fällt NaCl nieder. Man erhitzt während einiger Zeit am Rückflusskühler. Wenn man zu der filtrirten alkoholischen Lösung Wasser giesst, wird nichts ausgefällt. Man muss daher den Alkohol destilliren, das Thermometer steigt hierbei rasch auf 150°. Das alsdann übergehende Produkt wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und dann rektificirt. Die Dichte dieses Körpers bei 150° ist = 6,9770.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 701.)

Derivate von Luteo- und Roseokobaltiakjodosulfat Von C. W. Blomstrand und J. M. Krok. Von *Luteosalzen* sind untersucht worden: Das *Jodidsulfat*, $\Theta oAk_{12}J_2.O_4.2SO_2$, gelb, schwerlöslich in warmem Wasser, in kaltem fast unlöslich. Ausgangspunkt für die übrigen. *Chlorid*, $\Theta oAk_{12}.Cl_6$, beim Eindampfen mit Salzsäure. *Nitrat*, $\Theta oAk_{12}.O_6.6NO_2$, ebenso mit Salpetersäure. *Chloridsulfat*, $\Theta oAk_{12}Cl_2.O_4 2SO_2 + 6$ aq., bei schwächerer Einwirkung von Chlor, gelbroth, gewöhnlich bis zolllange, schöne quadratische Prismen, selten Octaëder. Das von Schiff (Ann. 123, 31.) beschriebene Doppelsalz stimmt hiermit nicht überein. Es war wahrscheinlich ein Gemenge.

Sulfatchlorohydrargyrat, $\Theta oAk_{12}.\Theta l_2.2HgCl_2O_4.2SO_2$. *Chlorürchlorohydrargyrat*, $\Theta oAk_{12}.Cl_4Cl_2.2HgCl_2 + 3$ aq. *Sulfatchloroplatinat*, $\Theta oAk_{12}\Theta l_2 PtCl_2,O_4.2SO_2$. *Chlorürbijodat*, $\Theta oAk_{12}.Cl_4O_2.J_4O_9 + 2$ aq. ($J_4O_9 = 2JO_2 + J_2O_5$). Entsteht bei längerer Einwirkung von Chlor auf das anfängliche Jodidsulfat. Lichtgelbe, ziemlich schwerlösliche, lange Nadeln.

Roseosalze: *Jodidsulfat*, $\Theta oAk_{10}J_2.O_4.2SO_2 + 2$ aq., findet sich in der Mutterlauge nach dem entsprechendem Luteosalze. Bei Gegenwart von Ammoniak sehr leicht löslich, schön roth. *Bromürsulfat*, $\Theta oAk_{10}Br_2.O_4.2SO_2 + 2$ aq., aus dem vorigen mit Brom. *Chlorid*, $CoAk_{10}.Cl_6 + 2$ aq., aus dem Jodidsulfate mit Chlor und nachher Salzsäure. Bei kürzerer Einwirkung von Chlor schien das Salz $\Theta oAk_{10}Cl_4.O_4.2SO_2$ zu entstehen. *Nitrat*, $\Theta oAk_{10}.O_6.6NO_2 + 2$ aq., aus dem Jodidsulfate mit Salpetersäure. *Chlorürsulfat ammoniumsulfat*, $CoAk_{10}Cl.O_2.SO_2O_3.3(SO_2.O.Am) + 4$ aq., aus dem Jodidsulfate mit Chlor bei Gegenwart von Ammoniumsulfat (wie in der urspr. Mutterlauge), dunkelweinrothe, grosse Quadratoctaëder. *Sulfatchlorhydrargyrat*, $\Theta oAk_{10}\Theta l_2.2HgCl_2.O_4.2SO_2 + 6$ aq. *Nitratchloroplatinat*, $\Theta oAk_{10}Cl_4.2PtCl_2.O_2.2NO_2$. *Nitratchlorohydrargyrat*, $\Theta oAk_{10}Cl_3.3HgCl_2.O_3.3NO_2$. *Chlorürnitrit*, $\Theta oAk_{10}Cl.O_5.5NO + 3$ aq., wurde erhalten beim Versuche des sog. Flavokobaltiakchlorür von Gibbs (Dt. chem. Ges. Berlin, III. 42.) Von sog. *Purpureosalzen* sind dargestellt worden: *Chlorid*, $Cl_2\Theta oAk_{10}.Cl_4$, aus dem Jodidsulfate mit kochender Salzsäure. *Chloroxalat*, $Cl_2.CoAk_{10}.O_4.2C_2O_2$. Purpureochlorid giebt nach Gibbs und Genth (Ann. 104, 170.) das Salz: $10NH_3.Co_2O_3,C_2O_3 + H_2O$, „das einzige neutrale Purpureosalz mit einer Sauerstoffsäure". Weil sich das Purpureochlorid eben dadurch auszeichnet, dass 2 At. Cl fester gebunden zu sein scheinen, fand Verf. dies weniger wahrscheinlich, wiederholte den Versuch und erhielt ein Salz mit angegebenen Eigenschaften, aber nach obiger Formel zusammengesetzt. (Der Oxalsäuregehalt ist in beiden Fällen etwa derselbe.) Die hier vorgeschlagene Methode mit Jod eignet sich also sehr gut auch zur Darstellung der einfachen Luteo- und Roseosalze, z. B. nach dem Abfiltriren des Luteojodidsulfates braucht man nur die Mutterlauge mit Salpetersäure zu erwärmen, um Roseonitrat zu erhalten.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 711.)

Zur Kenntniss der Sulfite des Kupfers und Silbers. Von N. Svensson. *Reine Kupfersalze.* Bezüglich der Zusammensetzung des gewöhnlichen rothen Salzes werden die Angaben Rammelsbergs durch Analysen bestätigt. Die Formel also: $CuO, SO_2 + CuO, SO_2 + 5$ aq. Die Darstellung des einfachen Oxydulsalzes nach der von Rogojski (Ann. 80, 256.) angegebenen Methode wurde wiederholte Male vergeblich versucht. Es wurde immer das rothe Oxydoxydulsalz erhalten. *Kaliumdoppelsalze:* 2) $K_2O, SO_2 + \Theta uO, SO_2 + 2(K_2O, H_2O, 2SO_2) + 5$ aq. Eine Lösung von saurem Kaliumsulfit wirkt auf Kupfercarbonat im Ueberschuss. Gelb. 3) $K_2O, SO_2 + \Theta uO, SO_2 + 3(K_2O, H_2O, 2SO_2)$, wie das vorige bei geringerer Menge von Kupfercarbonat. Glänzende, farblose oder gelbliche Krystalle. Das Salz von Rammelsberg (Pogg. Ann. 67, 245.) war wahrscheinlich das entsprechende neutrale Salz mit $7(K_2O, SO_2)$. *Natriumdoppelsalze:* 4) a. $Na_2O, SO_2 + \Theta uO, SO_2 + 2$ aq. Aus Kupfercarbonat mit Natriumhydrosulfit. Gelbe, mikroskopische Krystalle. 4) b. $Na_2O, SO_2) + \Theta uO, SO_2 + 11$ aq., aus dem rothen Oxydoxydulsalze mit neutralem Natriumsulfit. Grosse, farblose Krystalle. 5) $3(Na_2O, SO_2) + 2(\Theta uO, SO_2) + 2$ aq. In die Mutterlauge des vorigen Salzes wird SO_2 eingeleitet. Kleine weisse Krystalle. 6) $7Na_2O, SO_2 + \Theta uO, SO_2 + 19$ aq., aus der Mutterlauge des Salzes 4 b) mit Alkohol, farblos. *Ammoniumdoppelsalze:* 8) $Am_2O, SO_2 + \Theta uO, SO_2$, in Uebereinstimmung mit Rogojskis Angaben. Die abweichenden Resultate Bötzingers (Ann. 51, 410.) rührten wahrscheinlich davon her, dass er

die Lösungen warm anwandte, wobei immer gleichzeitig das rothe Oxydoxydulsalz entstehen muss. 9) 7(Am_2O, SO_2) + ЄuO, SO_2 + 14 aq., bei Ueberschuss von neutralem Am-sulfit. Feine, weisse Nadeln, auch in Wasser löslich. Nur von Pean St. Giles früher erhalten (aus ЄuCl_2), bildet sich doch sehr leicht aus verschiedenen Kupferverbindungen. 10) 5(Am_2O, SO_2) + ЄuO, SO_2 + 2 aq. Die Lösung des rothen Oxydoxydulsalzes in Am-sulfit, die zu einem Brei von voriger Verbindung gesteht, wird mit einer gewissen Menge Ammoniak versetzt. Die neu entstandene Lösung setzt gelbliche Nadeln des Salzes ab. Bei mehr Ammoniak entstehen leicht blaue Nadeln von unterschwefelsaurem Cupridiammin. 11) (Am_2O, SO_2 + ЄuO, SO_2) + (ЄuO, SO_2 + ЄuO, SO_2) + 5 aq., das grüne Salz von Pean St. Giles. Es wurden einmal in geringerer Menge grünliche Krystalle erhalten, die dieser Formel zu entsprechen schienen. Von *Silbersulfiten* sind dargestellt worden: *Natriumdoppelsalze:* 1) Na_2O, SO_2 + Ag_2O, SO_2 + 4 aq. Silbersulfit (aus Ag_2O, N_2O_5 mit SO_2) wird in Natriumsulfit gelöst. Perlenglänzende Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. Frisch gefälltes Chlorsilber wird leicht in Natriumsulfit gelöst. Das erhaltene Salz schien chlorhaltig zu sein; muss noch weiter untersucht werden. *Ammoniumdoppelsalze:* 2) Am_2O, SO_2 + Ag_2O, SO_2. Durch Lösung von Silber — in Natrium-sulfit. Ziemlich grosse, gelbbraune, schön glänzende, schiefe Prismen. In Wasser unlöslich. 3) 6(Am_2O, SO_2) + Ag_2O, SO_2 + 19 aq. Chlorsilber wird zur Sättigung in einer Lösung von Am-sulfit aufgelöst. Feine, bis zollange, glänzende, weisse Prismen. Ohne Zersetzung in Wasser löslich. 4) 3(Am_2O, SO_2) + Ag_2O, SO_2 + 2(Am_2O, H_2O, $2SO_2$) + 18 aq. Setzt sich allmälig aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in grossen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab. Die letzte Mutterlauge enthält Ammoniumsulfit und Salmiak. Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 713.)

Ueber einige Schwefeläther des Aethylens. Von Blomstrand und F. Ewerlöf. *Aethylenschwefelmethyl* $C_2H_4(S.CH_3)_2$, bei 183° siedende Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure scheint ein Nitrat des Methyläthylensulfins zu geben. *Aethylenschwefeläthyl*, $C_2H_4(SC_2H_5)_2$. Siedep. 210—213°. Salpetersäure giebt die niedere Oxydationsstufe $C_2H_4(SO.C_2H_5)_2$, glänzende, bei etwa 170° schmelzende Krystallschuppen. Das *Aethylenschwefelamyl*, $C_2H_4(S.C_5H_{11})_2$. Siedep. 245—255°. Salpetersäure giebt ebenfalls die Sulfinverbindung, $C_2H_{11}(SO.C_5H_{11})_2$, dünne, in Wasser schwerlösliche Tafeln. Schmelzpunkt 145—150°. *Aethylenschwefelphenyl*, $C_2H_4(S.C_6H_5)_2$, bei 65° schmelzende, in Wasser unlösliche, weisse Nadeln. Bei Oxydation mit Chromsäure (um Substitution durch NO_2 zu vermeiden) wurde ein fester Körper erhalten, entsprechend der Formel des *Phenyläthylensulfons* $C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. Brom gab eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, die nach einer Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Formel $C_2H_4(SBr_2.C_6H_5)_2$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Es sind jedoch besonders die bei den letztgenannten Reaktionen entstehenden Körper und ihre voraussichtlich zu erhaltenden Derivate noch weiter zu untersuchen. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 716.)

Ueber die im Folgenden erwähnten Untersuchungen hat Verf. für jetzt nur ganz vorläufige Mittheilungen zu machen.

Disulfotoluolsäure, $(H.O.SO_2)_2C_7H_6$. Von Blomstrand. Ihr Barytsalz ist leicht löslich. Ammoniumsalz schöne, wasserklare Prismen. Beim Schmelzen mit Kali scheint die Bildung von Oxysäuren kaum vermieden zu sein. *Schwefelätherderivate der Essigsäure*, wie z. B. Methyl-, Aethyl-, Phenylschwefelessigsäure (oder Glycolsäure): $HO.COCH_2.S.CH_3$ — $HO.CO CH_2.S.C_6H_5$ u. s. w. Gut charakterisirte Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder, wie die Phenylverbindung, fest, krystallisirbar. Die Kupfersalze krystallisiren besonders gut. Ob die bei Oxydation zu erwartenden, den Aecetonsäuren gewissermassen entsprechenden Sulfonsäuren,

wie $HO.COCH_2SO_2.CH_3$ wirklich erhalten werden können, ist noch nicht hinreichend festgestellt. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 717.)

Zur Oxydation der Ketone. Von A. Popoff. Methylenphenylketon vom Siedepunkt 199—200°, dargestellt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorbenzoyl, wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, dass 2 Th. desselben mit einem Gemisch von 4 Th. Kaliumbichromat, 5½ Th. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser am umgekehrten Kühler erhitzt wurden. Die Einwirkung war energisch; es trat sofort Bildung von Kohlensäure ein und schon nach drei Stunden war die Chromsäure desoxydirt. Die Flüssigkeit wurde jetzt abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoesäure zu erkennen gaben; das saure Destillat mit Calciumcarbonat gesättigt und eingedampft gab lange glänzende Nadeln eines Kalksalzes und dieses ein Silbersalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieses Silbersalzes ergab 47,18 Proc. Ag., welches der Zusammensetzung des benzoesauren Silbers (47,16 Proc.) genau entspricht. Andere Säuren liessen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden. Das Aethylphenylketon, welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkaethyl dargestellt war, kochte bei 208—212°, es besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser löslich und leichter als dieses; mit saurem schwefligsaurem Natron gab es wie das Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung. Die Oxydation wurde in der soeben besprochenen Weise vorgenommen und dazu das bei 210° übergehende Produkt verwandt. Es trat auch hier Abspaltung von Kohlensäure ein, doch war dieselbe von ganz untergeordneter Bedeutung. Nach dreistündigem Erhitzen wurde abdestillirt, das Destillat mit kohlensaurem Baryt gesättigt, eingeengt und in zwei Fraktionen durch Silbernitrat gefällt. Die Niederschläge enthielten 51,93 Proc. und 55,58 Proc. Silber. Für benzoesaures Silber berechnet sich 47,16 Proc., für ein Gemisch von gleichviel Molekülen essigsaurem und benzoesaurem Silber 54,52 Proc. und es erscheint daher als sicher, dass die Niederschläge aus den Silbersalzen dieser beiden Säuren bestanden. Uebrigens wurde die Gegenwart der beiden Säuren noch durch die folgenden Versuche constatirt. Nachdem durch die Einwirkung der Chromsäure ein Theil des Ketons oxydirt war, wurde abdestillirt, das zuerst übergehende mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne verdampft und mit Arsensäure erhitzt; sofort trat der Geruch nach Kakodyl auf. Das später übergehende wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampfen gelassen; es blieben nadelartige Krystalle vom Schmelzpunkt 121°,5 zurück. Ausserdem wurde noch Benzoesäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften aus dem Destillationsrückstand durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Fällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten. Demnach zerfällt das Methylphenylketon bei der Oxydation in Benzoesäure und Kohlensäure: $C_6H_5 - CO - CH_3 + 3O = C_6H_5 - CO_2H + CO_2 + H_2O$; das Aethylphenylketon in Benzoesäure und Essigsäure: $C_6H_5 - CO - C_2H_5 + 3O = C_6H_5 - CO_2H + C_2H_4O_2$. In beiden Fällen bleibt also das Carbonyl: CO mit dem aromatischen Rest in Folge der grossen Beständigkeit desselben verbunden und die fette Gruppe wird selbständig oxydirt. Ohne alle Frage wird ein ähnliches Zerfallen stattfinden, wenn andere Alkoholradikale im Keton enthalten sind; bei primären Alkoholradikalen werden fette Säuren von gleichviel Kohlenstoffatomen, bei sekundären oder tertiären Radikalen aber Gemische niederer Fettsäure erhalten werden. Das Verhalten dieser Art aromatischer Ketone weicht daher von dem der Fettketone ab, die in der Weise zerfallen, dass die Gruppe CO stets mit dem einfachsten Radikal verbunden bleibt und die complicirteren sich selbständig oxydiren. Von einigem Interesse dürfte nun das Verhalten derjenigen aromatischen Ketone sein, bei denen der Benzolrest nicht direkt mit dem CO in Bindung steht, sondern durch eine andere

Gruppe damit zusammenhängt, wie es z. B. bei dem Benzyläthylketon $= C_6H_5 - CH_2 - CO - C_2H_5$ der Fall ist.

(Dt. chem. Ges. Berlin 1871, 720.)

Untersuchungen über die Harnsäuregruppe. Von M. Nencki. Wird ein Gemisch von etwa 2—3 Grm. Schwefelharnstoff und der äquivalenten Menge Alloxan mit concentrirter alkoholischer Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenem Rohr auf 100° C. im Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich eine Reaktion, deren Hauptprodukt die Sulfopseudoharnsäure ist. Nach Verlauf von etwa 6 Stunden ist die Umsetzung vollendet. Beim Aufschmelzen des Rohrs entweicht neben schwefliger auch Kohlensäure, während der feste Inhalt hauptsächlich aus der neuen Verbindung, vermengt mit Krystallen vom Schwefel, besteht. Die Reinigung der so erhaltenen Sulfopseudoharnsäure ist eine umständliche. Durch wiederholte Behandlung mit concentrirtem Ammoniak wird sie vom Uramil befreit. Auflösen in Natronlauge (unter Vermeidung jeder Erwärmung), Filtration und Fällung mit Salmiaklösung entfernen den Schwefel. Rein wird der Körper erhalten durch Aufkochen mit höchst concentrirter Salzsäure oder besser Bromwasserstoffsäure, woraus er sich beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln ausscheidet. — Die so gereinigte Verbindung besitzt die Zusammensetzung $N_4C_5O_3SH_6$ und entsteht wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $N_2C_4O_4H_2 + N_2CSH_4 = N_4C_5O_3SH_6 + O$. Die Sulfopseudoharnsäure ist im Wasser und Ammoniak unlöslich; schwer löslich in Salzsäure, leichter in Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus gefällt. Sämmtliche Versuche, ihr Schwefel zu entziehen, haben nicht das erwünschte Resultat gegeben. Sie löst sich leicht in den fixen Alkalien, namentlich in Natronlauge schon in der Kälte. Beim Erwärmen nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an, und es bildet sich die Alkaliverbindung eines neuen Körpers, dessen Analysen Zahlen ergaben, die mit der Formel des wasserhaltigen Sulfoalloxantins oder auch der Sulfodialursäure, $C_4H_4N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O$, übereinstimmen. Die Zersetzbarkeit der Substanz beim Trocknen bietet Schwierigkeiten für die Krystallwasserbestimmung. Die Bildung der neuen Verbindung findet jedenfalls statt unter Abspaltung des Harnstoffs und Aufnahme von Wasser und entspricht dem Zerfallen der Harnsäure in Dialursäure und Harnstoff beim Behandeln derselben mit verdünnter Salpetersäure. Zur Darstellung der Sulfodialursäure ist es nicht nöthig, die reine Sulfopseudoharnsäure in Arbeit zu nehmen. Der vom Schwefel befreite Röhreninhalt wird mit Natronlauge ausgekocht und durch Einleiten von Kohlensäure das Alkalisalz gefällt. Aus der stark verdünnten alkalischen Lösung fällt dann nach Zusatz von Salzsäure die neue Verbindung in seideglänzenden, mikroskopischen Tafeln, die Krystallwasser enthalten. Salzsäure wirkt beim Erwärmen darauf ein und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht ein neuer Körper, der bis jetzt nicht weiter untersucht wurde. Dampft man auf einer Porzellanschale die Sulfodialursäure mit wenig Salpetersäure ein, so färbt sich die Flüssigkeit schön rosenroth, beim weiteren Eindampfen verschwindet die Färbung und es hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der durch Ammoniak schön blau wird (violursaures Salz), durch Alkali aber violett. Das Silbersalz der Sulfodialursäure ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird dieser Niederschlag ausgewaschen und mit Wasser gekocht, so zersetzt sich das Salz und unter Ausscheidung von Schwefelsilber entsteht Hydurilsäure.

Wird die Sulfopseudoharnsäure mit dem doppelten Gewichte von concentrirter Schwefelsäure im Oelbade erhitzt, so findet schon bei 150° C eine Entwicklung von schwefliger Säure statt. Man steigert allmälig die Temperatur auf 200° C., bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Der bräunlich gefärbte Inhalt wird durch Zusatz von Wasser gefällt, ausge-

waschen und mit Ammoniak behandelt, wobei sich nahezu Alles auflöst. Auf diese Weise wird das neue Produkt von der im Ammoniak unlöslichen Sulfopseudoharnsäure getrennt. Thierkohle entzieht der neuen Verbindung leicht den Farbstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung wird sie dann durch Salzsäure in amorphen Flocken gefällt. Die neue, noch schwefelhaltige Verbindung, $N_4C_5SO_2H_6$, ist leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, schwieriger in heisser Salzsäure. Sie scheidet sich aus dem letzten Lösungsmittel beim raschen Erkalten in Kugeln ab, bei langsamer Verdunstung bilden sich schöne mikroskopische Krystalle, die dem salzsauren Xanthin sehr ähnlich sind. Ueberhaupt besitzt dieser Körper grosse Aehnlichkeit mit dem Xanthin. So giebt er mit Ammoniak eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, die jedoch schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat entsteht ein gelatinöser Niederschlag und beim Eindampfen mit Salpetersäure erhält man nicht mehr die Murexid-, sondern genau die Xanthinreaktion. Ein Unterschied aber besteht darin, dass er von Salpetersäure unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen wird, was bekanntlich beim Xanthin nicht der Fall ist. — Bei 180° C. getrocknet, verliert die Substanz noch Wasser und es ist danach sehr wahrscheinlich, dass der Körper die dem Xanthin entsprechende Sulfoverbindung ist. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 722.)

Ueber Naphtolverbindungen. Von Julian Grabowski. *Oxalsäure und Naphtol.* Erhitzt man ein Gemisch von Naphtol, Oxalsäure und Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 110—115°, so erhält man eine dunkle Masse, die nur zum Theil in Alkohol löslich ist. Mit heissem Benzol digerirt, löst sich die in Alkohol unlösliche Verbindung auf und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Warzen heraus, die der Analyse nach ein Gemenge verschiedener Verbindungen sind. Nach 15 maligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandelten sich die Warzen in schöne, farblose und glänzende Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel $C_{21}H_{12}O_2$ übereinstimmt. Diese Verbindung entsteht also aus der Kohlensäure gerade ebenso wie die beschriebene Phtalsäureverbindung aus der Phtalsäure: $C_8H_4O_3 + 2C_{10}H_8O = C_{28}H_{16}O_3 + 2H_2O$ und $CO_2 + 2C_{10}H_8O = C_{21}H_{12}O_2 + 2H_2O$. Das Verhalten beider Körper ist auch dasselbe. *Das Anhydrid des Carboneins des Naphtols* löst sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte gar nicht, in der Wärme aber ein wenig, indem die Flüssigkeit sich schwach grün färbt. Die neben diesem farblosen Körper entstehenden Verbindungen wurden noch nicht weiter untersucht. *Phtalsäurechlorid und Naphtol.* Beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid mit Naphtol auf dem Wasserbade entsteht unter reichlicher Salzsäureentwicklung eine grüne Masse, die sich zum Theil in verdünnter, kalter Kalilauge löst. Die gelöste Verbindung kann durch wiederholte fraktionirte Fällung mit Salzsäure gereinigt und aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen kleinen, braunen Krystalle lösen sich mit schön blauer Farbe in Kali, besitzen bei 100—110° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{28}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ und sind daher, wenn man von dem halben Molekül Wasser absieht, nach folgender, der Bildung des Phtaleins des Phenols entsprechenden Gleichung, gebildet: $C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$, $C_8H_4O_2Cl_2 + 2C_{10}H_8O = C_{28}H_{18}O_4 + 2HCl$. Hiernach wirkt also das Phtalsäurechlorid ebenso auf Naphtol, wie das Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Phenol. *Pyromellithsäure und Naphtol.* Das Anhydrid der Pyromellithsäure und Naphtol geben beim Schmelzen eine schwarze, harzartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Beim Abdampfen des Alkohols bleibt die Verbindung als Firniss zurück, sie kann aber durch Auflösen in Kali und fraktionirtes Fällen mit Salzsäure gereinigt werden und stellt dann ein braunes Pulver dar, das sich sehr leicht mit grüner Farbe in Kali löst. Bei 110—120° getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $C_{30}H_{18}O_8$ und ist also ein *saures Pyromellithein des Naphtols*,

in welchem zwei Carboxyle der Pyromellithsäure unverbunden sind: $C_{10}H_2O_6 + 2C_{10}H_8O = C_{30}H_{18}H_8$. Die Reaktion findet gerade wie die Bildung des Phtaleins unter Austritt von einem Mol. Wasser statt; dieses Wasser wird aber von der zweiten, in der Pyromellithsäure enthaltenen Anhydridgruppe unter Bildung von zwei Carboxylen wieder gebunden. Die Richtigkeit dieser Anschauung ergiebt sich aus dem Verhalten dieser Verbindung gegen Resorcin. Erhitzt man nämlich diese beiden Körper mit etwas Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer, ähnlich wie Gallein färbender Farbstoff, der jedenfalls, ausser Pyromellithsäure und Naphtol, auch Resorcin enthält und deshalb einer complicirteren Gruppe angehört, die man mit dem Namen „secundäre Phenolfarbstoffe" bezeichnen kann.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 725.)

Ueber die Reduktionsprodukte des Kieselsäureäthers und einige ihrer Derivate Von A. Ladenburg. Um die noch unbekannten Reduktionsprodukte des Silicopropionsäureäthers, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ und $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$, kennen zu lernen, hat Verf. die Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther studirt. Beim Erwärmen findet sehr bald Reaktion statt, die von schwacher Gasentwicklung begleitet ist. Das Natrium bedeckt sich mit einer Kruste von Zink und auch am Boden setzen sich schwarze Massen an, die theilweise aus Zink bestehen. Es gelingt übrigens nicht, alles vorhandene Zinkäthyl in Reaktion zu bringen. Die Einwirkung wird zunehmend langsamer und schliesslich geht selbst beim Siedepunkt der Flüssigkeit keine bemerkenswerthe Aenderug mehr vor sich. Nach mehreren Stunden ward das Produkt destillirt. Es enthält stets gewisse Mengen von Zinkäthyl, von denen der siliciumhaltige Körper durch fraktionirte Destillation getrennt werden kann. Seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften sind je nach den verbrauchten Mengen von Zinkäthyl verschieden. Man verfährt zweckmässig in der Weise, dass man zunächst gleiche Moleküle von Zinkäthyl und Kieselsäureäther in Reaktion treten lässt und das erhaltene Produkt von Neuem der Einwirkung des Zinkäthyls und des Natriums aussetzt. Das erste Reduktionsprodukt des Kieselsäureäthers ist der Silicopropionsäureäther. Verf. hat denselben mit den früher beschriebenen Eigenschaften abscheiden können, hat seine Zusammensetzung festgestellt und bei der Einwirkung concentrirter Kalilösung die bekannten Erscheinungen beobachtet. Aus der alkalischen Lösung konnte eine feste Säure der Silicopropionsäure vollkommen ähnlich, abgeschieden werden. Dem Silicopropionsäureäther ward nun in ähnlicher Weise, wie oben für Kieselsäureäther beschrieben, Sauerstoff entzogen, doch geht jetzt die Reaktion schwieriger vor sich als vorher, so dass mehrfache Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium nöthig wird, ehe man ein zweites Reduktionsprodukt abscheiden kann. Der Siedepunkt desselben liegt bei 155°,5, seine Formel ist $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$, *Siliciumdiäthylketonäther*. Die Dampfdichte nach Hofmann's Methode im Paratoluidindampf gab das Molekulargewicht zu 179,0, nach der Formel berechnet sich 176,0. Das specif. Gewicht der Flüssigkeit zu 0,8752 bei 0° gefunden. Im Geruch und Aussehen glich die Verbindung dem Kieselsäure- und Silicopropionsäureäther. Sie ist wie letztere an der Luft beständig, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, doch unterscheidet sie sich von dem Silicopropionsäureäther dadurch, dass sie durch alkoholisches Ammoniak nicht angegriffen und dass durch concentrirte Schwefelsäure keine Silicopropionsäure abgeschieden wird. Auch durch sehr concentrirte Kalilösung wird sie viel schwieriger zerlegt als der Silicopropionsäureäther. Während dort nach wenigen Augenblicken heftige Reaktion und in Folge davon vollständige Zersetzung in silicopropionsaures Kali eintritt, widersteht der Siliciumdiäthylketonäther anfangs der Einwirkung und erst nach längerem Kochen erfährt das Oel eine Verminderung. Nach einigen Stunden ist der grösste Theil desselben verschwunden und aus der

alkalischen Lösung kann man nach früher angegebenen Verfahren Silicopropionsäure gewinnen. Beim Erhitzen mit Chloracetyl oder Chlorbenzoyl tauscht der Aether die Aethoxylgruppen gegen Chloratome aus, indem gleichzeitig Essig- resp. Benzoëäther gebildet wird nach den Gleichungen: $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_2ClOC_2H_5 + C_2H_3OOC_2H_5$, $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2 + 2C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)_2Cl_2 + 2C_7H_5OOC_2H_5$. Die Umwandlung muss in zugeschmolzenen Gefässen bei ungefähr 200° ausgeführt werden. Je nach den zugesetzten Chloridmengen gelingt es, entweder $Si(C_2H_5)_2(OC_2H_5)Cl$ oder $Si(C_2H_5)_2Cl_2$ darzustellen. Die zuerst erwähnte Verbindung, das *Siliciumdiäthylchloräthin* siedet bei 148°, die letztere, das *Siliciumdiäthylchlorid* bei 129°. Beide sind an der Luft rauchende Flüssigkeiten, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert. Sie verbrennen mit grüngesäumter Flamme unter Hinterlassung von Kieselsäure, ihr Dampf verpufft schwach, wenn er mit Luft gemengt erhitzt wird. Beide werden durch Wasser und Alkohol zersetzt, doch findet dabei keine bedeutende Wärmeentwicklung statt und es entstehen ölige Flüssigkeiten. Das Chlor in diesen Verbindungen lässt sich durch Oxacetyl vertreten, wenn man dieselben mit Essigsäure, die in ihrem Anhydrid gelöst ist, erwärmt. In grösserer Menge hat Verf. das Zersetzungsprodukt des Siliciumdiäthylchlorids durch Wasser dargestellt. Dasselbe ist ein zäher, fast geruchloser Syrup, der unter Hinterlassung von Kieselsäure mit glänzender Flamme verbrennt, dessen Siedepunkt weit über dem des Quecksilbers zu liegen scheint und der selbst bei —15° noch nicht erstarrt. Die Analysen stimmen nur ungefähr mit der Formel $Si(C_2H_5)_2O$ überein. Denselben Körper erhielt Verf. auch neben Jodäthyl beim Erwärmen des Siliciumdiäthylketonäthers mit wässriger, bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure, doch auch hier hat Verf. keine der Formel $SiC_4H_{10}O$ genau entsprechenden Zahlen bei der Analyse erhalten. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilösung wird sie erst nach langer Zeit angegriffen und aus der Kalilösung lässt sich Silicopropionsäure gewinnen. Gleichzeitig entstehen Spuren einer flüchtigen Säure.

Der Siliciumdiäthylketonäther ist übrigens nicht das Endprodukt der Reduktion des Kieselsäureäthers. Durch weitere Behandlung mit Zinkäthyl und Natrium gelingt es, freilich nicht ohne Schwierigkeit, den Aether $Si(C_2H_5)_3OC_2H_5$ zu erhalten. Der Siedepunkt desselben liegt bei 153°, die Dampfdichte nach Hofmann im Paratoluidindampf ergab als Molekulargewicht 161,1, während die Formel 160,0 verlangt. Das specif. Gewicht wurde zu 0,8414 bei 0° gefunden. Diese Flüssigkeit, *Silicoheptyläther*, unterscheidet sich von dem Siliciumäthyl, mit dem sie einen nahezu gleichen Siedepunkt besitzt, durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen verdünnte Jodwasserstoffsäure. Durch beide Reagentien wird das Siliciumäthyl nicht angegriffen und nicht gelöst, während der Silicoheptyläther von Schwefelsäure unter geringer Erwärmung gelöst wird, aus welcher Lösung Wasser ein Oel ausscheidet. Bei Zusatz von, bei 127° siedender, Jodwasserstoffsäure zu Silicoheptyläther tritt schwache Erwärmung und bei einer etwas höheren Temperatur ziemlich lebhafte Reaktion ein. Es bildet sich Jodäthyl und Siliciumtriäthyloxyd nach der Gleichung: $2Si(C_2H_5)_3OC_2H_5 + 2HJ = (Si(C_2H_5)_3)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$. Das specif. Gewicht ist 0,8831 bei 0°.

		Siedepunkt:	Spec. Gew. bei 0°:
Kieselsäureäther	$Si(C_2H_5)_4O_4$	166,5°	0,9676,
Silicopropionsäureäther	$Si(C_2H_5)_4O_3$	158,5	0,9207,
Siliciumdiäthylketonäther	$Si(C_2H_5)_4O_2$	155,5	0,8752,
Silicoheptyläther	$Si(C_2H_5)_4O$	153	0,8414,
Siliciumäthyl	$Si(C_2H_5)_4$	152,5	0,7657.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 729.)

Ueber einige Abkömmlinge des Naphtalins.

Von J. Battershall.

1. *Naphtoë-Aldehyd.* In einer vorläufigen Notiz (diese Zeitschr. N. F. 7, 292.) habe ich das Aldehyd der Naphtoësäure kurz beschrieben. Meine damaligen Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers bedürfen einer Berichtigung. Bei der Fortsetzung meiner Versuche zeigte es sich nämlich, dass sich in dem flüssigen Aldehyd nach längerem Stehen einzelne Krystalle bildeten, während der grössere Theil flüssig blieb. Die von mir für rein gehaltene Verbindung war demnach noch ein Gemenge. Der Grund davon konnte nur darin liegen, dass die nach den Angaben von Merz vorgenommene Trennung der Naphtalinsulfosäuren keine vollständige gewesen war und in der That zeigte eine Probe der Naphtoësäure, welche das flüssige Aldehyd geliefert hatte, keinen ganz constanten Schmelzpunkt. Ich stellte mir deshalb zunächst die beiden Säuren Naphtoë- und Isonaphtoësäure in absolut reinem Zustande dar. Die Trennung dieser beiden Säuren von einander gelingt durch die sehr ungleichen Löslichkeitsverhältnisse der Calciumsalze noch leichter als die der isomeren Sulfosäuren. Von jeder Säure wurde dann das reine Calciumsalz mit ameisensaurem Calcium innig gemischt der Destillation unterworfen. Zu meinem Erstaunen erhielt ich jetzt bei Anwendung des reinen naphtoësauren Salzes gar kein Aldehyd, oder nur sehr geringe Spuren davon, dagegen sehr grosse Mengen von Naphtalin. Es steht dieses im Einklang mit den Angaben von Hofmann, dem es ebenfalls nicht gelang, die Naphtoësäure in Aldehyd zu verwandeln. Offenbar liegt die Temperatur, bei welcher das Calciumsalz für sich in Naphtalin und kohlensaures Calcium zerfällt, niedriger, als die, bei welcher die Wechselwirkung der beiden gemengten Salze auf einander stattfindet. Ich habe den Versuch mit ziemlich ansehnlichen Quantitäten dreimal wiederholt, aber immer das gleiche negative Resultat erhalten. Auffällig dabei ist aber, dass die Naphtoësäure, wenn sie noch mit einer verhältnissmässig kleinen Menge von Isonaphtoësäure verunreinigt ist, wie es bei meinen früheren Versuchen der Fall war, augenscheinlich an der Reaktion theilnimmt, denn das flüssige Aldehyd, welches dann erhalten wird, besitzt ganz andere Eigenschaften, als das Aldehyd der Isonaphtoësäure.

Wird das reine isonaphtoësaure Calcium in derselben Weise behandelt, so entsteht freilich auch Naphtalin, aber daneben erhält man eine ziemlich reichliche Menge eines sehr schönen Aldehyds. Dasselbe wurde durch Ueberführung in das schwefligsaure Natriumdoppelsalz, wie früher beschrieben, gereinigt. Als dieses Salz mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium destillirt wurde, erstarrte das mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigende Aldehyd schon in der Kühlröhre zu blendend weissen Krystallen. Es ist in kaltem

Wasser so gut wie unlöslich, in siedendem etwas, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in sehr voluminösen, dünnen glänzenden Blättchen. In derselben Form erhält man es beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung. Sein Schmelzpunkt wurde constant bei 59°,5 gefunden. Uebermangansaures Kalium oxydirt es beim Erwärmen sehr leicht unter Bildung von reinem isonaphtoësaurem Kalium (die daraus abgeschiedene Säure schmolz constant bei 182°) und Abscheidung von Manganhydroxyd. Concentrirte Salpetersäure löst es bei gelindem Erwärmen leicht unter Bildung einer krystallinischen, nicht sauren Nitroverbindung, welche sich auf Zusatz von Wasser abscheidet. Wasserstoff im Entstehungszustand verwandelt es in nicht krystallisirende, schwer zu reinigende Verbindungen.

Hydroisonaphtamid. Das Isonaphtaldehyd löst sich beim Uebergiessen mit alkoholischem Ammoniak leicht auf. Lässt man die klare Lösung in einem gut verkorkten Gefäss mehrere Tage stehen, so scheidet sich die ganze Menge des Aldehyds in Form eines unlöslichen Amids ab, welches sich an den Gefässwänden in farblosen, harten aus kleinen Krystallen bestehenden Massen absetzt. Die Analyse ergab für diese Verbindung die dem Hydrobenzamid entsprechende Zusammensetzung $(C_{10}H_7.CH)_3N_2$. Das Hydroisonaphtamid ist in Wasser, kaltem Alkohol und Aether ganz unlöslich. Siedendes Wasser scheint nicht darauf einzuwirken, bei längerem Kochen mit Alkohol löst es sich, aber unter Zersetzung in Isonaphtaldehyd und Ammoniak. Dieselbe Spaltung erleidet es mit ausnehmender Leichtigkeit, wenn man es mit verdünnter Salzsäure ganz gelinde erwärmt. Man kann diese Eigenschaft vortrefflich bei der Stickstoffbestimmung verwerthen. Es schmilzt bei 146—150°, verwandelt sich bei dieser Temperatur aber in eine gelbe, glasartig erstarrende Masse.

2. *Sulfonaphtoësäuren.* Naphtoësäure löst sich sehr leicht und in sehr grosser Menge in rauchender Schwefelsäure auf. Diese Lösung giebt unmittelbar nach ihrer Darstellung in der Regel mit Wasser einen Niederschlag, lässt man sie aber ungefähr 24 Stunden stehen, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser keine Naphtoësäure mehr ab. In den Lösungen sind wenigstens zwei isomere Sulfosäuren $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ SO_2.OH \end{array} \right.$ enthalten, von denen sich die eine, welche ich *α-Sulfonaphtoësäure* nennen will, leicht rein darstellen lässt. Neutralisirt man die Lösung mit kohlensaurem Baryum und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein, so krystallisirt zuerst vorzugsweise *α-sulfonaphtoësaures Baryum* und dieses kann durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht in grossen, prachtvoll ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen, wahrscheinlich monoklinen Krystallen erhalten werden. Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} CO.O \\ SO_2.O \end{array} \right. Ba + 4H_2O$. Die aus diesem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure ist in Wasser sehr leicht löslich,

krystallisirt daraus in farblosen Nadeln und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 230—240°. Von anderen Salzen habe ich bis jetzt nur das Calcium- und das Baryumsalz dargestellt; beide krystallisiren gut. — Aus der Mutterlauge von dem α-sulfonaphtoësauren Baryum scheidet sich beim Verdampfen ein zweites, viel leichter lösliches Baryumsalz von derselben Zusammensetzung, und demselben Krystallwassergehalt ab, welches aber auf keine Weise in deutlichen Krystallen, höchstens in warzigen Aggregaten zu erhalten ist.

Ich beabsichtige diese und die aus der Isonaphtoësäure entstehenden Sulfosäuren eingehender zu studiren und aus ihnen die entsprechenden Oxysäuren darzustellen.

Tübingen, Laboratorium von Prof. Fittig. März 1872.

Ueber die Essigäther des Dulcits.

Von G. Bouchardat.

(Compt. rend. 74, 665.)

Der Verf. hat Eisessig, Essigsäure-Anhydrid und Chloracetyl auf den Dulcit einwirken lassen. Mit Eisessig findet bei 120° noch keine merkliche Aetherificirung statt, man muss auf 180—200° erhitzen. Mit Essigsäure-Anhydrid beginnt die Reaktion regelmässig bei 136° und man gelangt zum Endprodukt bei 180°. Chloracetyl wirkt schon in der Kälte ein.

1. *Diacetyl-Dulcit*, $C_6H_{12}(C_2H_3O)_2O_6$. Ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen pulverisirtem Dulcit und Essigsäure-Anhydrid, den man das 12—15 fache Gewicht Eisessig zugesetzt hat, wird zum Sieden erhitzt, bis Alles gelöst ist. Beim Erkalten scheiden sich kleine Krystalle ab, welche man durch Pressen von der Mutterlauge befreit und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Glänzende, krystallinische Schuppen. Schmelzpunkt 176° (corr.), auf dem Platinblech ohne Zurücklassung von Kohle flüchtig. Geruchlos und geschmacklos. Lenkt in wässriger Lösung die Polarisationsbene schwach nach rechts. Das Rotationsvermögen wurde für das monochromatische Natriumlicht $= + 0°{,}47$ bei 14° Temperatur gefunden. Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem. Siedendes Wasser verseift ihn langsam, verdünnte Alkalilösungen zersetzen ihn unter Bildung essigsaurer Salze und Regenerirung von Dulcit, dem Spuren von Dulcitan beigemengt zu sein scheinen.

2. *Diacetyl-Dulcitan*, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. Die bei der Darstellung der vorigen Verbindung erhaltene saure Flüssigkeit wurde auf 150°

erhitzt, um die grösste Menge der Essigsäure zu verjagen. Es blieb in der Retorte ein klebriges saures Liquidum. Beim Behandeln mit Aether schied sich daraus Diacetyl-Dulcit ab. Die ätherische Lösung wurde mit einer alkalischen Flüssigkeit geschüttelt, dann der Aether verdunstet und der Rückstand bei 110—120° getrocknet. Das so erhaltene Produkt ist farblos, flüssig und leicht beweglich bei 100°, bei gewöhnlicher Temperatur hat es dir Consistenz und das Aussehen eines Oeles, welches anfängt sich zu verdicken. Beim Erhitzen kleiner Mengen verflüchtigt es sich ohne kohligen Rückstand. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene etwas nach rechts $[\alpha j] = +1{,}31$. Es schmeckt sehr bitter, ist löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Verseifung liefert es essigsaure Salze und Dulcitan, dem etwas regenerirter Dulcit beigemengt ist.

3. *Hexacetyl-Dulcit*, $C_6H_8(C_2H_3O)_6O_6$. Entsteht wenn 1 Th. Dulcit mit 4 Th. Essigsäure-Anhydrid 6 Stunden auf 180° erhitzt wird. Der Dulcit löst sich rasch und beim Erkalten scheiden sich kleine weisse Krystalle ab, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Kleine, harte, spröde Krystallblätter. Schmelzpunkt 171° (corr.). Sublimirt bei 200—220° theilweise ohne Aenderung seiner Zusammensetzung, aber die sublimirte Verbindung schmilzt schon bei 130—140°, hat bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz eines trocknen Harzes und scheint auch in Lösungsmitteln leichter löslich zu sein. Allmählig nimmt sie die ursprünglichen Eigenschaften wieder an und man beobachtet, dass von einem Tage zum andern die sublimirten Krystalle, welche dürchsichtig waren und wie Naphtalin aussahen, undurchsichtig werden. Auch wenn man die ursprüngliche Verbindung bei 200° schmilzt und rasch abkühlt, zeigt sie etwas andere Eigenschaften. Sie ist dann theilweise amorph, harzartig und viel leichter löslich in den kalten Lösungsmitteln. Aus diesen Lösungen krystallisirt nach kurzer Zeit aber die ursprüngliche Verbindung wieder aus Die Lösungen sind ohne merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht. Der Körper ist geschmacklos, sehr leicht löslich in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung, ziemlich löslich in heissem Alkohol, sehr wenig in kaltem, etwas in kaltem Aether. In 6 Stunden zersetzen 100 Th. Wasser von 120° 1 Th. Hexacetyl-Dulcit vollständig in Säure und Dulcit. Alkalilösungen gaben dasselbe Resultat schon bei 100°.

4. *Tetracetyl-Dulcitan*, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. Entsteht gleichzeitig mit der vorigen Verbindung. Die saurenMutterlaugen davon werden auf 150° erhitzt, um den Säureüberschuss zu verjagen und der Rückstand in kaltem Aether gelöst. Beim Verdunsten scheiden sich zuerst Hexacetyl-Dulcit und acetylärmere Aether des Dulcits ab und zuletzt bleibt ein braunes Oel, welches man reinigt durch Waschen mit alkalihaltigem Wasser und Wiederauflösen in Aether. Die ätherische Lösung wird entfärbt dadurch, dass man sie mit gefälltem Bleioxyd eine Stunde in Berührung lässt, dann wird das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser

Behandlung wird die ätherische Lösung verdunstet. Es bleibt ein farbloser, harziger Körper, der das Tetracetyl-Dulcitan ist. Diese Verbindung sublimirt ohne Verkohlung, wenn sie in kleinen Mengen auf dem Platinblech erhitzt wird. Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha j] = + 6^{0},31$. Sie schmeckt unerträglich und sehr andauernd bitter und riecht in der Hitze unangenehm. Beim Erhitzen mit Essigsäure-Anhydrid auf 180° geht sie in Hexacetyl-Dulcit über. Sie ist leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Alkalien verseifen sie unter Bildung von Dulcitan und kleinen Mengen von Dulcit.

5. *Pentacetomonochlorhydrin des Dulcits,* $C_6H_8(C_2H_3O)_5O_5Cl$. Sehr fein gepulverter Dulcit wird mit überschüssigem Chloracetyl im Rückfluss-Apparat behandelt. Es ist erforderlich, dass das Chloracetyl sehr rein und frei von Essigsäure sei. Die Masse bläht sich auf, ohne sich merklich zu lösen. Nach 6 stündiger Behandlung verjagt man das überschüssige Chloracetyl durch Destillation und trocknet die Verbindung im Vacuum. Es ist ein unbeständiger Körper von krystallinischem Aussehen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol spaltet er sich in Salzsäure und Pentacetyl-Dulcit. Essigsäure deplacirt gleichfalls die Salzsäure unter Bildung von Hexacetyl-Dulcit.

6. *Pentacetyl-Dulcit,* $C_6H_9(C_2H_3O)_5O_6$. Wird am leichtesten durch Lösen der vorigen Verbindung in siedendem Alkohol erhalten. Beim Erkalten krystallisirt die Pentacetylverbindung rein aus, vorausgesetzt, dass man bei der Bereitung des Chlorhydrins die Gegenwart von freier Essigsäure sorgfältig vermieden hat. Sonst erhält man ein schwer trennbares Gemenge von Pentacetyl- und Hexacetyl-Dulcit. Die Eigenschaften dieses Körpers sind nahezu dieselben, wie die der Hexacetylverbindung, nur ist er in Alkohol und Aether weniger löslich. In heissem Wasser ist er etwas löslich. Die Lösungen wirken unmerkbar auf die Polarisationsebene. Der Schmelzpunkt liegt gegen 165°. Bei längerem Erhitzen auf 200° verwandelt er sich theilweise in Pentacetyl-Dulcitan, ein festes, sprödes, in Aether lösliches Harz, unter Abspaltung von Wasser.

Ueber die Nitrirungsprodukte der Dichlorphenolsulfosäuren.

Von Henry E. Armstrong.

(Chem. Soc. J. [2] 10, 93.)

Die früheren Versuche des Verf. machten es wahrscheinlich, dass die aus Dichlorphenol entstehende Sulfosäure isomerisch mit den durch

Chlorirung der Phenolmeta- oder Phenolparasulfosäure entstehenden Dichlorphenolsulfosäuren sei. Da bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichlorphenol nur wenig Sulfosäure gebildet wird, hat der Verf. zur Darstellung grösserer Mengen derselben statt der Schwefelsäure das Oxychlorid $SO_3H.Cl$ angewandt. 1 Mol. des Oxychlorids wurde allmählig zu 1 Mol. Dichlorphenol gesetzt, welches mit einer kleinen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Die Einwirkung fand sofort statt und Ströme von Salzsäure entwichen. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade digerirt und nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen. Es fand nahezu vollständige Lösung statt. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalium gesättigt und eingedampft. Das so erhaltene Kaliumsalz war in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und schied sich in Gruppen von kurzen, undurchsichtigen, weissen Nadeln ab. Das trockne Salz wurde dann mit Salpetersäure (1,36) in der Kälte behandelt, das Nitroprodukt in Kaliumsalz verwandelt und fraktionirt krystallisirt. So wurde als einziges Reaktionsprodukt Nitrodichlorphenol vom Schmelzpunkte 121°,5 d. h. derselbe Körper erhalten, welcher durch direkte Nitrirung des Dichlorphenols entsteht. Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure bei 40—50° und selbst von concentrirterer bei viel höherer Temperatur wurde nur dieselbe Verbindung erhalten, niemals bildete sich das bei 103° schmelzende Dinitrochlorphenol, welches den Verf. früher bei gleicher Behandlung der aus Dichlorphenol mit Schwefesäure bereiteten Sulfosäure erhalten hatte. — Das bei 121°,5 schmelzende Nitrodichlorphenol ist das Produkt, welches, wie der Verf. früher gezeigt hat, bei der Nitrirung der Dichlorphenolmetasulfosäure entsteht. Es kann daher als unzweifelhaft angesehen werden, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure-Oxychlorid auf Dichlorphenol dieselbe Dichlorphenolmetasulfosäure entsteht und es muss ferner durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Dichlorphenol eine andere Sulfosäure entstehen, als durch Einwirkung von Schwefelsäure-Oxychlorid. Die letztere Verschiedenheit hat der Verf. auch bei den Sulfosäuren beobachtet, welche durch Einwirkung des Oxychlorids SO_3HCl auf Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte des Benzols entstehen. Die Salze derselben zeigen Verschiedenheiten von den der direkt mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren. Ausserdem hat Petersen sehr ausführlich die Umwandlrng des Monochlorphenols in Sulfosäure durch Schwefelsäure und die Nitrirungsprodukte dieser Säure, nämlich: Dinitrochlorphenole von den Schmelzpunkten 80°,5, 69,°5 und 114° und Dichlornitrophenol, Schmelzpunkt 106°, beschrieben. Petersen bekam auf keine Weise eine Nitrochlorsulfosäure. Wird dasselbe Monochlorphenol mit SO_3HCl in Sulfosäure verwandelt und diese nitrirt, so entstehen total andere Produkte, nämlich 1) eine Nitrochlorsulfosäure, ausgezeichnet durch die Unlöslichkeit ihres Kaliumsalzes und 2) ein bei 103° schmelzendes Dinitrochlorphenol. Der Verf. will später hierauf zurückkommen.

Beim Nitriren von rohem Dichlorphenol und Reinigen des entstandenen Nitrodichlorphenols durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes schieden die Mutterlaugen immer eine kleine Menge eines orangegelben Kaliumsalzes ab, welches der Analyse zufolge auch das Salz eines Nitrochlorphenols oder eines von den drei bekannten verschiedenen ist. Dasselbe wurde erhalten durch Nitriren der aus Dichlorphenol mit SO_3HCl bereiteten Sulfosäure. Dieses Salz krystallisirt mit einem Mol. Wasser und liefert bei der Zersetzung mit verdünnnter Säure ein Nitrodichlorphenol, welches bei 95° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und daraus in kurzen hellgelben Nadeln krystallisirt.

Dinitrochlorphenol, Schmelzpunkt 103°. Dieser Körper wurde von Stenhouse durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhalten. Griess erhielt durch Einwirkung von Salpetersäure auf rohes gechlortes Phenol neben anderen Produkten auch ein bei 103° schmelzendes Dinitrochlorphenol, welches Stenhouse für identisch mit dem seinigen hielt. Letzteres ist nicht der Fall. Die Verbindung von Griess ist das bei 110—111° schmelzende sogenannte β-Dinitrochlorphenol und der niedriger gefundene Schmelzpunkt nur durch eine Verunreinigung veranlasst. Das zeigen schon die Arbeiten von Faust und Saame und von Fischer. Der Verf. hat aber auch die Verbindung von Griess, von der er eine Probe von Griess selbst erhielt, durch Umkrystallisiren gereinigt und darauf die Identität mit der bei 110—111° schmelzenden Verbindung direkt nachgewiesen.

Trichlorphenolsulfosäure. Trichlorphenol wird von Schwefelsäure-Oxychlorid leicht angegriffen unter Entwicklung von Salzsäure. Das Produkt löst sich grösstentheils in kaltem Wasser, aber die wässrige Lösung der Sulfosäure wird beim Stehen unter Abscheidung von Trichlorphenol zersetzt.

Ueber die Bildung des Chlorals.

Von A. Wurtz und G. Vogt.

(Compt. rend. 74, 777.)

Unter den Bedingungen, unter welchen Wurtz früher (diese Zeitschr. N. F. 7, —0.) Chlor auf Aldehyd einwirken liess, wird die Gruppe CHO des Aldehyds angegriffen und es entsteht Chloracetyl, aber kein Chloral. Um die Wirkung des Chlors auf diese Gruppe zu verhindern und die Einwirkung auf die Methylgruppe zu erzwingen, schien es den Verf. nöthig, die Gruppe CHO zunächst durch die

Fixation anderer Elemente zu sättigen. Sie gingen deshalb von der Verbindung $CH_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases}$ aus, welche Wurtz und Frapolli erhielten, als sie durch ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol Salzsäure leiteten. Wird diese Verbindung bei Gegenwart einer kleinen Menge Jod der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so entsteht die vierfach gechlorte Verbindung $CCl_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases}$, welche leicht in Chloral zu verwandeln ist. Die vierfach gechlorte Verbindung wurde durch Digestion mit Phosphorchlorid in der Wärme gereinigt und so als ein farbloses, bei 183—188° siedendes Liquidum von 1,426 specif. Gewicht bei 0° erhalten. Dieser Körper ist identisch mit dem von Malaguti direkt erhaltenen vierfach gechlorten Aether, den neuerdings Henry auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Chloral-Alkoholat bereitete. Er verwandelt sich sehr leicht in Chloral, man braucht ihn nur einige Zeit mit Wasser in verschlossenen Gefässen zu erhitzen, so findet Zersetzung nach der Gleichung

$$CCl_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases} + H_2O = HCl + C_2H_5.OH + CCl_3.COH$$

statt. Bei mehrtägigem Erhitzen mit Alkohol im Wasserbade zersetzt er sich in Salzsäure und Trichloracetal.

$$CCl_3.CH\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\} + C_2H_5.OH = ClH + CCl_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{cases}$$

Daneben entsteht Chloräthyl als secundäres Produkt.

Bei der Destillation mit Schwefelsäure lieferte der vierfach gechlorte Aether Chloräthyl und Chloral.

Auf diese Weise entsteht also Chloral aus Aldehyd, Alkohol, Salzsäure und Chlor und dieses sind genau die Körper, welche bei der Bereitung von Chloral aus Alkohol und Chlor mit einander in Berührung kommen. Dass dabei Aldehyd entsteht, hat Stas früher nachgewiesen. Man versteht aber, dass sich in der ersten Phase bei der Chloralbereitung nicht viel Aldehyd bilden kann, denn unter dem Einfluss des Alkohols und der Salzsäure wird dieser sich sofort in Monochloräther (Verbindung von Wurtz und Frapolli) verwandeln und dieser geht bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor in Tetrachloräther über. Letzterer giebt durch die Wirkung von Wasser Chloral, durch die Einwirkung von Alkohol aber Trichloracetal. In der That weiss man aus den Versuchen von Lieben, dass das Trichloracetal unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Alkohol vorhanden ist und bei der Chloralbereitung eine Rolle spielt, weil es bei der Einwirkung von Schwefelsäure Chloral liefert. Die Hauptreaktion, durch welche das Chloral entsteht, scheint den Verf. indess die Wirkung des Wassers auf den Tetrachloräther zu sein. Dieses Wasser bildet sich, wenn es nicht schon in dem Alkohol enthalten war, bei der Reaktion selbst durch die Einwirkung der Salzsäure auf Aldehyd und Alkohol

$$CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.CH\begin{cases}O.C_2H_5\\Cl\end{cases} + H_2O.$$

In ähnlicher Weise wie der Monochloräther muss auch eine Verbindung $CH_3.CH\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, das Chlorhydrin des Aethylidenalkohols, zur Chloralbildung sich eignen. Fügt man gewöhnliche Salzsäure zu Aldehyd, so tritt eine ziemlich lebhafte, von Wärmeentwicklung begleitete Reaktion ein und die Flüssigkeit bräunt sich leicht nach einiger Zeit. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wurde auf folgende Weise operirt. Reines abgekühltes Aldehyd wurde mit Eiswasser in dem Verhältniss der Molekulargewichte gemischt, die Flüssigkeit auf — 10° abgekühlt und vorsichtig mit ungefähr dem gleichen Gewicht mässig concentrirter und auf — 10° abgekühlter Salzsäure vermischt. In das farblose oder sehr schwach gelb gefärbte Gemenge wurde dann sofort unter guter Abkühlung ein Strom Chlor geleitet. Nach einigen Stunden wurde gelinde erwärmt, das Einleiten von Chlor fortgesetzt und das sich Verflüchtigende in einer Vorlage condensirt. Sobald die Temperatur auf 100° stieg, sammelte sich in der Vorlage ein dickes, zähes Liquidum an, von dem man leicht ein dem angewandten Aldehyd gleiches Gewicht erhalten kann. Es besteht aus einem Hydrat des Dichloraldehyds, gemengt mit Chloralhydrat. Bei der Destillation geht es fast vollständig unter 105° über. Mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, liefert es ein bei 85—98° siedendes Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral. Alle Versuche, diese Chlorverbindungen zu trennen, waren vergeblich, weil ihre Siedepunkte zu nahe bei einander liegen. Die höher siedenden Theile lieferten an der Luft zuweilen Krystalle von Chloralhydrat, während die an Dichloraldehyd reicheren Theile mit Wasser ein syrupförmiges Hydrat gaben. Behandelt man das Gemenge mit Kalilauge, so zersetzt sich das Chloral in Chloroform, während das Dichloraldehyd eine andere Art von Zersetzung erleidet, wobei das Kaliumsalz einer complicirten, in Wasser löslichen organischen Säure entsteht, die mit basisch essigsaurem Blei einen reichlichen Niederschlag bildet. Diese Säure ist bis jetzt nicht genauer untersucht worden.

In der beschriebenen Weise verläuft die Reaktion aber nur, wenn man die angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet. Geschieht dieses nicht, lässt man das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure sich erhitzen oder wendet man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure an, so ist Bräunung der Masse und Zersetzung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Aldehyd kaum zu vermeiden. Die braunen Gemenge entfärben sich bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors wieder, aber die zähe Flüssigkeit, welche, in geringerer Menge freilich, übergeht, reisst unlösliche Produkte mit über, welche sich sofort oder jedenfalls bei der Destillation abscheiden. Diese Produkte erstarren zuweilen zu einer Krystallmasse. Gleichzeitig treten am Ende der Operation in der Ableitungsröhre und in der sauren Flüssigkeit selbst Krystalle auf. Diese Krystalle sind das Crotonchloral von Krämer und Pinner. Sie schmelzen bei 75°. Auch in der öligen Flüssigkeit lässt sich dann eine gewisse Menge von Crotonchloral nachweisen. Sie siedet

sehr unregelmässig und zuletzt steigt das Thermometer über 200°. Destillirt man die zwischen 150 und 180° aufgefangenen Theile mit Schwefelsäure, so kann man eine gewisse Quantität von Crotonchloral isoliren, welches die von Krämer und Pinner angegebene Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt.

Um zu erfahren, ob man bei dem vorher beschriebenen Versuch statt der Salzsäure auch Wasser allein verwenden kann, da die Erwärmung beim Mischen von Aldehyd und Wasser auf die Bildung einer Verbindung $CH_3.CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ hindeutet, haben die Verf. folgenden Versuch ausgeführt: 50 Grm. Aldehyd von 0° wurden mit 20 Grm. Wasser von 0° gemischt. In 4 Minuten war die Temperatur auf 19°,5 gestiegen, während die Temperatur der umgebenden Luft nur 16° betrug. Darauf wurden noch 80 Grm. Wasser von 16° hinzugesetzt, wodurch die Temperatur auf 32° stieg, dann wurden noch 50 Grm. Wasser zugesetzt, das Ganze auf — 10° abgekühlt, 6 Stunden und darauf noch 2 Tage im Wasserbade mit Chlor behandelt. In der Vorlage hatten sich 40 Grm. des oben erwähnten zähflüssigen Hydrats angesammelt, aus welchem durch Destillation mit Schwefelsäure ein Gemenge von Di- und Trichloraldehyd erhalten wurde. Die Bedingungen bei diesem letzten Versuche sind nahezu dieselben, wie bei den neueren Versuchen von Pinner (Berl. Ber. 4, 256.), nur wurde die Salzsäure, um Polymerisirung zu verhindern, immer mit Marmor abgestumpft. Der obige Versuch zeigt, dass die Salzsäure nicht hinderlich ist, sondern eher günstig wirkt. Als die Verf. übrigens den von Pinner beschriebenen Versuch mit Marmor wiederholten, bildete sich gleichfalls das dickflüssige Hydrat, ja bei einem Versuche schied sich dasselbe sogar in dem Ballon selbst auf der gebildeten Chlorcalciumlösung aus.

Ueber die Isomeren des Trichlorhydrins und die Rückbildung des Glycerins.

Von C. Friedel und R. D. Silva.

(Compt. rend. 74, 805.)

1. *Methylchloracetol.* Bei der Einwirkung von Chlor auf das Methylchloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ entsteht, wie die Theorie voraussehen lässt, nur ein Trichlorid. Diese Verbindung siedet bei 123°, ihr specif. Gew. ist = 1,350 bei 0° und 1,318 bei 25°. Beim Behanndeln mit Wasser nach der Methode von Berthelot löste es sich leichter als das Trichlorhydrin und hinterliess nur eine kleine

Menge eines schwarzen flüssigen Rückstandes. Das Wasser enthielt kein Glycerin, sondern eine nicht flüchtige Substanz, die beim Verdunsten in der Wärme verharzte, ammoniakalisches salpetersaures Silber reducirte und beim Verdunsten im trocknen Vacuum als eine gelbe amorphe Masse zurückblieb. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung, welche sich sehr der eines Polymeren des Brenztraubensäure-Aldehyds $CH_3.CO.CHO$ nähert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde eine Substanz erhalten, die ähnlich wie Brenztraubensäure roch. Um die Natur dieses Produktes festzustellen, sind noch weitere Versuche erforderlich. — Der schwarze flüssige Rückstand lieferte bei der fraktionirten Destillation zwei isomere Chloride $C_3H_4Cl_2$, von denen das eine bei 79—85°, das andere bei 91—97° siedete. Das letztere ist identisch mit dem Chlorid, welches durch Einwirkung von Chlor auf gechlortes Propylen im Schatten entsteht. Es liefert mit Brom ein sehr beständiges, bei 205° siedendes Bromür $C_3H_4Cl_2Br_2$. Das andere Chlorid absorbirt das Brom viel weniger begierig und das Bromür, welches es bildet, siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 190°. — Durch diesen Versuch auf die Existenz zweier isomerer Dichlorpropylene aufmerksam gemacht, haben die Verf. darauf untersucht, ob sich die flüchtigere Verbindung nicht auch unter den Produkten der Einwirkung von Chlor auf Monochlorpropylen findet und es ist ihnen wirklich gelungen, diese darin nachzuweisen und dadurch, dass sie die bei 80—90° siedenden Theile mit einer unzureichenden Menge Brom behandelten, sie in sehr reinem Zustande abzuscheiden. Sie begann bei 72° zu sieden und die grösste Menge ging bei 75° über. Constitutionsformeln können die Verf. für diese beiden Dichlorpropylen noch nicht aufstellen. Beide liefern, mit alkoholischem Kali einige Stunden in verschlossenen Gefässen bei 160° behandelt, einen zwiebelartig riechenden Aether, der mit ammoniakalischem salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag giebt. Auch das bei 123° siedende Trichlorid liefert übrigens beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° einen Aether, der mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag giebt, neben Produkten, welche die Silberlösung reduciren. Chlorjod wirkt leicht auf das Methylchloracetol ein und giebt damit nur ein, mit dem oben beschriebenen identisches Trichlorid.

2. *Propylenchlorid.* Aus Jodallyl bereitetes reines Propylenchlorid wurde in kleinen Portionen mit trocknem Chlorjod in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 160° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Röhreninhalt mit Kalilauge und mit schwefligsaurem Natrium behandelt, um das abgeschiedene Jod zu lösen, dann die ölige Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und einer sehr oft wiederholten fraktionirten Destillation unterworfen. Eine grosse Menge von Propylenchlorid war unangegriffen geblieben und wurde wiedergewonnen. Nur sehr wenig des Produktes ging gegen 125°, eine viel beträchtlichere Menge gegen 140° und eine andere, ebenso reichliche Menge zwischen 150 und 160° und schliesslich eine kleine Menge höherer Produkte über. — Das gegen 140°

siedende Produkt ist ein Trichlorid $C_3H_5Cl_3$, sein specif. Gewicht ist = 1,402 bei 0° und 1,372 bei 25°. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Propylenchlorid im Sonnenlicht. Seine Constitution ist unzweifelhaft der Formel $CH_3.CHCl.CHCl_2$ entsprechend. — Das gegen 155° siedende Produkt ist Trichlorhydrin, gemengt mit einer Spur eines Tetrachlorids, von der man es nicht vollständig befreien kann. Wird es mit einer grossen Menge Wasser auf 170° erhitzt, so geht es in Glycerin über, welches die Verf. abgeschieden und durch die Ueberführung in Acrolein mit saurem schwefelsaurem Kalium, in Isopropyljodür und Jodallyl mit Jodphosphor nachgewiesen haben.

Ueber die Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Von Eduard Linnemann.

(Ann. Chem. Pharm. 161, 15 u. 175; das. 162, 1. cfr. diese Zeitschr. N. F. 3, 248; das. 4, 65, 284 u. 285; das. 5, 143.)

Neunter Theil. Reduktion der Ameisensäure zu Formaldehyd und Methylalkohol. Von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Methylalkohol wurde erhalten durch Behandlung des Destillats von ameisensaurem Calcium mit aus Natriumamalgam entwickeltem nascirendem Wasserstoff.

Zehnter Theil. Synthese des normalen Propylalkohols. Der normale Propylalkohol wurde theils durch Reduktion des Propionsäureanhydrids (diese Zeitschr. N. F. 5, 144.), theils durch Reduktion der Propionsäure zu Propionaldehyd und Propylalkohol gewonnen. Für Propionaldehyd wurde der Siedepunkt 48°,77 [1]), das specif. Gew. 0,8074 bei 21° gefunden; für *Jodpropyl* der Siedep. 102°,11, das specif. Gew. 1,7377 bei 23°. Propionaldehyd löst sich bei 20° in 5 Vol. Wasser; es löst sich unter starker Erwärmung in einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfat, kann aber aus dieser Lösung, welche beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen nicht verdirbt, nur durch Soda unverändert wieder abgeschieden werden. Pottasche in verdünnter Lösung bräunt und zersetzt ihn beträchtlich; dagegen lässt sich der Aldehyd aus concentrirter wässeriger Lösung durch Pottasche, wenn man jede Erwärmung vermeidet, fast ohne Veränderung abscheiden und auch trocknen. Aetzkali scheidet aus der Bisulfitverbindung selbst bei Vermeidung jeder Erwärmung kein Alde-

1) Alle genauen Siedepunktsbestimmungen sind corrigirt und reducirt auf 760 Mm. Druck.



hyd, sondern eine zwischen 120 und 125° siedende Flüssigkeit ab; auch durch Calciumcarbonat, welches beim Kochen einwirkt, wird keine Spur Aldehyd abgeschieden.

Elfter Theil. Die reinen normalen Propylverbindungen. Propylalkohol ist eine dickliche, optisch inaktive, stark lichtbrechende und stark alkoholisch riechende Flüssigkeit, brennt mit stark leuchtender, aber nicht russender Flamme, löst sich nach jedem Verhältniss in Wasser, wird bei — 20° nicht fest; Siedep. 97°,41; specif. Gew. 0,8066 bei + 15°. Der Alkohol, auf welchen diese Angaben sich beziehen, war aus reinem benzoesaurem Propyläther erhalten, indem 1 Th. des letzteren mit 2 Th. Aetzkali und 1 Th. Wasser verseift wurde. —

Benzoesaurer Propyläther ist eine dickliche, stark lichtbrechende fast geruchlose Flüssigkeit, deren Dampf zum Husten reizt; in Wasser fast unlöslich, löst er seinerseits sehr wenig Wasser auf; Siedepunkt 229°,47; specif. Gew. 1,0316 bei 16°.

Essigsaurer Propyläther riecht dem Essigäther ähnlich, zugleich etwas nach Obst, brennt mit leuchtender Flamme, löst bei 16° etwa 0,05 seines Volums Wasser auf, löst sich bei 16° in 60 Vol. Wasser, giebt beim Schütteln mit einem gleichen Vol. Wasser eine sich nur schwer klärende Emulsion; Siedep. 101°,98; specif. Gew. 0,8992 bei 15°.

Propionsaurer Propyläther. Riecht schwach dem Essigäther ähnlich, zugleich aber sehr lieblich nach Birnen, löst etwas Wasser und ist selbst in Wasser nicht ganz unlöslich. Siedep. 122°,44; specif. Gew. 0,8885 bei 13°.

Buttersaurer Propyläther riecht wie andere Buttersäureäther, löst leicht etwas Wasser, ist aber in Wasser sehr schwer löslich; Siedep. 143°,42, specif. Gew. 0,8789 bei 15°.

Jodpropyl, aus ganz reinem Propylalkohol bereitet, zeigte den Siedep. 102°,20; specif. Gew. 1,7610 bei 16°. — Ein anderes künstlich erhaltenes Jodpropyl zeigte den Siedep. 102°,11, Jodpropyl aus den Gährungsprodukten 102°,25. — Jodpropyl bleibt unverändert, wenn es 96 Stunden lang mit 4 Vol. wässriger rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° erhitzt wird. — Wird Jodpropyl mit 6 Vol. Wasser 24 Stunden lang auf 100° erhitzt, so lösen sich etwa 36 Proc. unter Bildung von Jodwasserstoff und normalem Propylalkohol. — Beim Erhitzen von Jodpropyl mit Eisessig und Silber- oder Quecksilberoxyd entsteht nur sehr wenig Propylen, hauptsächlich dagegen normaler Propyläther, normaler Propylalkohol und normaler essigsaurer Propyläther, von Pseudopropylverbindungen entsteht keine Spur. Der normale Propyläther siedet zwischen 82 und 86°, hat einen reinen Aethergeruch und schwimmt auf Wasser. Durch Einwirkung von Chlorjod [1]) auf

---

1) Einfach-Chlorjod bereitet Verf. durch Zusammenschmelzen von Jod mit Dreifach-Chlorjod. So bereitet, erstarrt es in niedriger Temperatur zu starken, braunrothen, säulenartigen Krystallen, die erst bei 17° schmelzen.

Jodpropyl entstehen unter heftiger Reaktion neben etwas Salzsäure freies Jod und normales Jodpropyl.

Das so erhaltene *Chlorpropyl* hatte den Siedep. 46°,36, das specif. Gew. 0,9160 bei 18°. Chlorpropyl, welches aus einem aus Gährungspropylalkohol erhaltenen Jodpropyl und Chlorquecksilber bereitet war, hatte den Siedep. 46°,44, das specif. Gew. 0,8959 bei 19°.

Brompropyl, aus dem Alkohol und Bromwasserstoffsäure dargestellt, siedet bei 70°,82; specif. Gew. 1,3577 bei 16°. Es gelang nicht, Jodpropyl durch Erhitzen mit Wasser und Bromkupfer in Brompropyl überzuführen. — Durch Erhitzen von Brompropyl mit Brom entsteht Propylenbromid vom Siedep. 141—142° und dem specif. Gew. 1.9469 bei 15°; es ist vollständig identisch mit dem aus reinem Propylen und Brom bereiteten Propylenbromid, für welches Verf. den Siedep. 141°,61 und das specif. Gew. 1,9463 bei 17° fand.

Zwölfter Theil. Umwandlung des normalen Propylalkohols in Isopropylalkohol. a) Umwandlung des normalen salpetrigsauren Propylamins in Isopropylalkohol. Verf. bestätigt seine frühere Angabe (diese Zeitschr. N. F. 4, 66.), dass bei Zersetzung des normalen Propylamins mit salpetriger Säure Pseudopropylalkohol entsteht. Zur Darstellung des Propylamins werden 8 Grm. Jodpropyl mit 10 Grm. Silbercyanat 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt, das trockene Reaktionsprodukt sodann mit 20 Th. fein gepulvertem Aetzkali vermischt und aus Verbrennungsröhren destillirt; man erhält etwa 68 Proc. des theoretisch zu erwartenden Propylaminchlorhydrats.

Salzsaures Propylamin zerfliesst nur an sehr feuchter Luft, krystallisirt dagegen wieder an trockner Luft. Sorgfältig getrocknet verwandelt es sich bei ungefähr 146° in eine vollkommen durchscheinende krystallinische Masse, die erst bei 155—158° schmilzt; beim Erkalten erstarrt das Salz zuerst zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse, die dann plötzlich weiss und undurchsichtig wird. Das Salz war rein, der Siedepunkt des daraus abgeschiedenen Propylamins lag bei 49°, specif. Gew. 0,7186 bei 20°. — Bei Ueberführung des Propylamins in Nitrit findet der Uebergang in die Pseudopropylverbindung nicht statt; erst bei der Destillation des salpetrigsauren Propylamins entsteht der Pseudopropylalkohol. Neben demselben wird, auch bei Anwendung von ganz reinem Propylamin, *Nitrosodipropylamin* gebildet, dessen Entstehung Verf. durch die Gleichung:

$$\underset{\text{salpetrigsaures Propylamin.}}{2C_3H_{10}N_2O_2} - N_2 - 3H_2O = \underset{\text{Nitrosodipropylamin.}}{C_6H_{16}N_2O}$$

erklärt. — Der aus salpetrigsaurem Propylamin dargestellte *Pseudopropylalkohol* hatte den Siedep. 82°,85, das specif. Gew. 0,7876 bei 16°; aus demselben bereitetes *Pseudopropyljodür* den Siedep. 89°,50, das specif. Gew 1,7109 bei 15°. Pseudopropyljodür zerlegt sich bei 48stündigem Erhitzen mit 12 Vol. Wasser, Pseudopropylbromür bei 48stündigem Erhitzen mit 8 Vol. Wasser, Pseudopropylchlorür schon bei 48stündigem Erhitzen mit 6 Vol. Wasser in Pseudopropylalkohol

und die entsprechende Wasserstoffsäure. — Die charakteristischste Pseudopropylverbindung ist der *benzoesaure Pseudopropyläther;* derselbe ist nicht destillirbar, zerfällt vielmehr beim Erhitzen in Propylen und Benzoesäure. Bei Destillation desselben aus Silberbenzoat und Pseudopropyljodür muss letzteres in ziemlich verdünnter ätherischer Lösung angewandt werden; trotzdem bilden sich namhafte Mengen von Propylen.

b) Umwandlung von Propylenbromid oder Propylenchlorid in Aceton oder Isopropylderivate. Bei der Leichtigkeit, mit welcher der normale Propylalkohol in Propylen, Propylenchlorid oder Propylenbromid umzuwandeln ist, müssen durch alle Reaktionen, welche von diesen Körpern zum Aceton, resp. Pseudopropylalkohol führen, als ebenso viele Wege der Umwandlung von normalem Propylalkohol in Pseudopropylalkohol betrachtet werden. — Nascirender Wasserstoff, entweder in alkalischer Lösung oder aus concentrirter Essigsäure und Zink entwickelt, spaltet Propylenbromid in Brom und Propylen. Wird 1 Vol. Propylenbromid mit 4 Vol. concentrirter Jodwasserstoffsäure 96—100 Stunden auf 150° erhitzt, so entsteht Pseudopropylbromür. — Wird Propylenbromid mit 5 Vol. Wasser 6 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so entstehen Bromwasserstoff und Aceton, daneben nur kleine Mengen höher siedender Produkte. — Monobrompropylen — Siedep. 57°,60, specif. Gew. 1,4110 bei 15° — wird durch nascirenden Wasserstoff weder in saurer, noch in alkalischer Lösung verändert. Monobrompropylen liefert bei 30stündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 180—200° Aceton. — Propylenchlorid — Siedep. 96°,82, specif. Gew. 1,1656 bei 14° — liefert weder mit Natriumamalgam, noch mit Zink und Eisessig Propylen; in saurer Lösung bleibt es ganz unverändert. — Propylenchlorid wird bei 24stündigem Erhitzen mit 10 Vol. wässriger concentrirter Jodwasserstoffsäure in Pseudopropylchlorür verwandelt. — Bei 24stündigem Erhitzen von Propylenchlorid mit 20 Vol. Wasser auf 210—220° entstehen Aceton und Propionaldehyd nebeneinander. — Monochlorpropylen wird durch Zink und Eisessig nicht verändert, durch Natriumamalgam allmälig angegriffen; Verf. hat die Produkte der letzteren Reaktion noch nicht hinreichend untersucht. — Monochlorpropylen liefert bei 30stündigem Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° Aceton. — Methylchloracetol — Siedep. 69°,69, specif. Gew. 1,827 bei 16° — liefert mit nascirendem Wasserstoff weder in saurer, noch in alkalischer Lösung einen Kohlenwasserstoff. — Methylbromacetol liefert mit Zink und Eisessig Propan. — Methylchloracetol bleibt bei 6stündigem Erhitzen mit 8 Vol. Wasser auf 130—140° unverändert; bei 30stündigem Erhitzen auf 160—180° bildet es Aceton. Bei 6stündigem Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure auf 130—140° bildet es ebenfalls Aceton. — Propylenoxychlorid bleibt bei Behandlung mit Zink und Eisessig grösstentheils unverändert; ein kleiner Theil geht in Propylenacetochlorhydrin über.

Dreizehnter Theil. Synthese der normalen Buttersäure. Von

Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Synthetisch aus dem aus normalem Jodpropyl erhaltenen Nitril dargestellte Buttersäure ist identisch mit Gährungsbuttersäure, sie löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, erstarrt in einer Mischung von Kochsalz und Schnee; Siedep. 162°,63, specif. Gew. 0,9601 bei 14°. Das Silbersalz löst sich bei 14° in 200 Th. Wasser, das Calciumsalz bei 15° in 3,2 Th. Wasser, das Baryumsalz bei 14° in 2,48 Th. Wasser; der Aethyläther hat den Siedep. 121°,5, das specif. Gew. 0,8953 bei 18°. —

Vierzehnter Theil. Synthese des normalen Butylalkohols. Der durch Reduktion eines Gemenges von Buttersäureanhydrid und Buttersäure mit Natriumamalgam erhaltene Butylalkohol, welcher nur annähernd rein erhalten wurde, hatte den Siedep. 114—116°, das specif. Gew. 0,8112 bei 15°, war optisch inaktiv, wurde bei — 17° nur dickflüssig, löste bei 15° 0,3 Vol. Wasser und löste sich bei 15° in 11 Vol. Wasser. Chlorcalcium und Pottasche schieden ihn aus der concentriren wässrigen Lösung in der Kälte reichlich, in der Wärme fast vollständig ab. — Daraus bereitetes *Jodbutyl* hatte den Siedep. 125—129°, das specif. Gew. 1,61 bei 16°. — Oxydation des Alkohols lieferte Normalbuttersäure. — Ein Alkohol von den nämlichen Eigenschaften wurde erhalten durch Reduktion eines Gemisches von Buttersäure und Chlorbutyl (cfr. Saytzeff (diese Zeitschr. N. F. 6, 105.). Reduktion eines Gemisches von Essigsäure und Chlorbutyryl liefert Aethylalkohol und Butylalkohol. — Bei Darstellung von Butyraldehyd durch Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Calcium erweist es sich als vortheilhaft, auf 1 Mol. buttersaures 2 Mol. ameisensaures Salz zu nehmen. Wird der erhaltene Rohaldehyd in bekannter Weise zu Alkohol reducirt, so erhält man ein Gemeng von Methylalkohol, normalem Butylalkohol, Isobutylalkohol und Trimethylcarbinol. Das Alkoholgemisch wurde in Jodüre verwandelt, diese von einander getrennt. — Das erhaltene, nahezu reine normale Jodbutyl hatte den Siedep. 129°,95, das specif. Gew. 1,5909 bei 16°. — Von den erwähnten Methoden der Reduktion der Buttersäure zu Butylalkohol giebt die Saytzeff'sche die beste Ausbeute. —

Fünfzehnter Theil. Die reinen normalen Butylderivate. Aus dem rohen Butylalkohol wurde zuerst Jodbutyl vom Siedep. 127 bis 130° dargestellt, dieses wieder in verschiedene andere Butyläther übergeführt, letztere wieder vollständig gereinigt und endlich aus diesen reiner Butylalkohol abgeschieden. —

Normaler Butylalkohol — erhalten durch Verseifen von benzoesaurem Butyläther (Siedep. 247°,32) mit 3 Th. festem Kali und 1 Th. Wasser — ist eine dickliche, stark lichtbrechende, optisch inaktive Flüssigkeit, brennt mit stark leuchtender Flamme, erzeugt auf Papier vorübergehend einen Fettfleck, riecht stark alkoholisch, hintennach fuselig und reizt, namentlich beim Einathmen der Dämpfe der heissen Flüssigkeit, zum Husten; löst bei 22° 0,15 Vol. Wasser, löst sich bei 22° in 12 Vol. Wasser; wird bei — 22° nicht fest; Siedep.

116°,88; specif. Gew. 0,8135 bei 22°. — Ein aus einem Gemisch von essigsaurem, propionsaurem und buttersaurem Butyläther abgeschiedener Butylalkohol hatte den Siedep. 116°,96. —

Benzoesaurer Butyläther ist dickflüssig, fast ohne Geruch, wird bei — 20° nicht merklich dickflüssiger; Siedep. 247°,32; specif. Gew. 1,0000 bei 20°. —

Essigsaurer Butyläther riecht dem Essigäther ähnlich, löst sich bei 20° in ca. 90 Gewichtstheilen Wasser; Siedep. 124°,36, specif. Gew. 0,8768 bei 23°.

Propionsaurer Butyläther riecht sehr angenehm; Siedep. 145°,99, specif. Gew. 0,8828 bei 15°.

Buttersaurer Butyläther; etwas dicklich, anscheinend unlöslich in Wasser, brennt leicht mit stark leuchtender und schwach russender Flamme, erzeugt auf Papier einen nur langsam verschwindenden Fettfleck; Siedep. 164°,77; specif. Gew. 1,8760 bei 12°.

Jodbutyl, dargestellt aus reinem Butylalkohol und Jodwasserstoff, ist eine dickliche, in Wasser unlösliche, sich bald schwach gelb färbende, nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit; Siedep. 129°,65, specif. Gew. 1,5804 bei 18°. Jodbutyl, aus Buttersäureanhydrid und Butyrylchlorür bereitet, zeigte den Siedep. 129°,97; das bereits oben erwähnte Jodbutyl aus Butyraldehyd 129°,95.

Chlorbutyl, aus Jodbutyl und Quecksilberchlorid, ist stark lichtbrechend, in Wasser unlöslich; Siedep. 77°,96; specif. Gew. 0,8972 bei 14°.

Brombutyl, aus Butylalkohol und Bromwasserstoffsäure dargestellt, siedet bei 99°,94; specif. Gew. 1,2990 bei 20°. — Ein durch Erhitzen von Jodbutyl mit Kupferbromür, Kupferbromid und Wasser dargestelltes Brombutyl hatte den Siedep. 99°,83. — Durch Erhitzen von 8 Th. Brombutyl mit 9 Th. Brom auf 150° erhielt Verf. ein zwischen 160 und 167° siedendes *Butylenbromür;* dem Siedepunkt nach könnte dieses wohl identisch sein mit dem bei 166° siedenden Bromür des Wurtz'schen Aethylvinyls. Dasselbe giebt bei 24 stündigem Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° eine dem Aceton ähnliche, zwischen 75 und 80° siedende Flüssigkeit. Verf. vermuthet, diese Flüssigkeit könne Aethylmethylketon sein, also durch Wasserstoffaddition in Aethylmethylcarbinol übergehen.

Sechszehnter Theil. Umwandlung von normalem Butylalkohol in Isobutylalkohol oder Gährungsbutylalkohol. Von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Normales Butylamin liefert durch Zerlegung mit salpetriger Säure Isobutylalkohol; Siedep. des erhaltenen Alkohols 105—110°; aus demselben dargestelltes Jodbutyl hat den Siedep. 119—121°, das specif. Gew. 1,62 bei 18°. — Das normale Butylamin war bereitet aus Butyronitril; letzteres, durch Destillation von buttersaurem Ammoniak mit Chlorzink bereitet, siedet bei 115—117° unter 744 Mm. Druck. — *Normales Butylamin* siedet unter 738 Mm. Druck bei 75—78°, die Hauptmenge zwischen 76 und 77°; specif. Gew. 0,7401 bei 20°. Das zerfliessliche, auch in Alkohol leicht

lösliche salzsaure Salz trocknet über Schwefelsäure zu einer fettglänzenden blättrigen Masse ein, die bei 195° schmilzt, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, und in höherer Temperatur unter merklicher Zersetzung destillirt. Das Platindoppelsalz bildet orangegelbe rhombische Blättchen oder zugespitzte tafelartige Säulen, löst sich schwer in kaltem Wasser, beinah gar nicht in kaltem Alkohol.

Siebenzehnter Theil. Reduktion der Isobuttersäure zu Isobutylalkohol. Von Denselben. Verf. haben constatirt, dass durch Destillation von isobuttersaurem Calcium (1 Aeq.) mit ameisensaurem Calcium ($1^1/_2$ Aeq.) Isobutyraldehyd entsteht, und dass dieser bei Behandlung mit Natriumamalgam Isobutylalkohol liefert. Die angewandte *Isobuttersäure* war durch Oxydation von reinem Gährungsbutylalkohol erhalten; sie ist eine rein sauer, hintennach der reinen Gährungsbuttersäure ganz gleich riechende Flüssigkeit, löslich in 5 Th. Wasser von 20°; Siedep. 154°,11; specif. Gew. 0,9503 bei 20°. Ihr Calciumsalz löst sich bei 18° in 4,5 Th. Wasser, entspricht bei 100° getrocknet der Formel $3(C_4H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. — *Isobutyraldehyd* riecht stark aldehydartig, löst sich in 9 Vol. Wasser bei 20°, giebt mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, aus welcher er selbst durch Kali unverändert abgeschieden wird; Siedep. 60—62°, specif. Gew. 0,803 bei 20°. — Der durch Reduktion des Aldehyds erhaltene Alkohol löst sich in 9 Th. Wasser bei 18°; Siedep. 106—107°, specif. Gew. 0,8025 bei 19°; daraus bereitetes Jodbutyl siedet bei 118—119° unter 734 Mm. Druck; specif. Gew. 1,592 bei 22°.

Achtzehnter Theil. Umwandlung des Isobutylalkohols in Trimethylcarbinol. Von Ed. Linnemann. *Isobutyljodür* liefert beim Erhitzen mit *trocknem Silberacetat* Essigsäurebutyläther; lässt man dagegen beide Körper bei Gegenwart von Eisessig auf einander einwirken, so entsteht eine namhafte Menge von *essigsaurem Trimethylcarbinol.* Isobutyljodür erleidet in Berührung mit frisch gefälltem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd und Eisessig rasch eine schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Zersetzung, bei welcher neben essigsaurem Trimethylcarbinol, *Trimethylcarbinol,* von Brom absorbirbares *Butylen* und wenig von Brom nicht absorbirbares Gas entstehen; nur ein kleiner Theil des Isobutyljodürs entzieht sich der Isomerirung. Die Quantität des entstehenden Trimethylcarbinols ist so gross, dass die Reaktion sich vortrefflich zur Darstellung desselben eignet. Man verwendet am besten Silberoxyd; auf das frisch gefällte, gewaschene und noch feuchte Oxyd aus 50 Grm. Silbernitrat lässt man ein Gemeng von 30 Grm. Isobutyljodür und 20 Grm. Eisessig tropfen, schüttelt gut um, und erwärmt, nachdem die erste Reaktion vorüber ist und man noch 20 Grm. Eisessig zugesetzt hat, am Rückflusskühler im Wasserbad, stets bereit, eine etwa eintretende heftige Reaktion zu mässigen. Nach beendigter Reaktion setzt man Wasser zu, destillirt, scheidet aus dem Destillate Trimethylcarbinol und essigsaures Trimethylcarbinol mit Pottasche ab und verseift den Aether.

Aus 200 Grm. Isobutyljodür wurden 55 Grm. Trimethylcarbinol und 42 Grm. Butylenbromid erhalten; letzteres ist *Isobutylenbromid,* siedet ohne Zersetzung bei 149°,7, riecht dem Propylenbromid ähnlich und hat bei 17° das specif. Gew. 1,809. — *Isobutylbromür* — Siedep. 92°,33; specif. Gew. 1,2038 bei 16° — wirkt, in Eisessig gelöst, bei Wasserbadwärme auf Silberoxyd nicht ein; bei Anwendung von Eisessig und Quecksilberoxyd entsteht dagegen ebenfalls Trimethylcarbinol. — *Isobutylchlorür* — Siedep. 68°,5, specif. Gew. 0,8798 bei 15° — wirkte auf Silber- oder Quecksilberoxyd und Eisessig fast gar nicht ein. — Bei *Einwirkung von Chlorjod auf Isobutyljodür* entsteht das *Chlorür des Trimethylcarbinols;* dasselbe siedet zwischen 46 und 52° und wird bei 6stündigem Erhitzen mit 5 Vol. Wasser auf 100° in Trimethylcarbinol verwandelt. — Wird *Isobutyljodür* (50 Grm.) mit *Silbercyanat* (42 Grm.) 4 Stunden auf 100° erhitzt, die entstehende Doppelverbindung von Jodsilber und cyansaurem Butyl mit feingepulvertem Aetzkali (60 Grm.) vermischt destillirt, so entsteht neben Ammoniak die *Aminbase des Trimethylcarbinols* (aus 100 Grm. Isobutyljodür entstehen 19,7 Grm. Butylaminsalze). Das *Trimethylcarbinolamin* ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige, beim Verdampfen starke Kälte erzeugende, höchst ammoniakalich riechende, in Wasser unter Erwärmung in allen Verhältnissen lösliche Substanz, die leicht und mit leuchtender Flamme brennt, und durch Pottasche und Aetzkali aus ihrer wässrigen Lösung abgeschieden wird; Siedep. 45—46° unter 740 Mm. Druck, specif. Gew. 0,6987 bei 17°. Dass diese Base die zum Trimethylcarbinol gehörige Aminbase ist, schliesst Verf. einerseits aus ihrer Verschiedenheit vom normalen Butylamin und Isobutylamin, andererseits daraus, dass ihr Siedepunkt um etwa 53° niedriger liegt als der Siedepunkt des tertiären Pseudobutyljodürs; Verf. weist nach, dass bei einer Anzahl bekannter Aminbasen der Siedepunkt um 53° niedriger liegt als derjenige des Jodürs des in der Base enthaltenen Alkoholradicals. Das *salzsaure Trimethylcarbinolamin* bildet durchsichtige vierseitige mikroskopische Tafeln, die erst über 250° schmelzen. Beim Erstarren vergrössert das geschmolzene Salz sein Volum nahezu um das Vierfache und verwandelt sich in eine sehr lose blättrig krystallinische Masse. Das Salz wird an der Luft feucht, ohne zu zerfliessen, löst sich bei 15° in 1,7 Thl. Wasser, scheidet sich beim Erkalten heiss gesättigter wässriger oder alkoholischer Lösungen theilweise als feinkrystallinisches Pulver aus, und destillirt unzersetzt; der Dampf brennt leicht mit leuchtender Flamme. — Das *Platindoppelsalz* scheidet sich beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als gelbes Pulver ab. — Durch *Zersetzung des Nitrils der Base* entsteht *Trimethylcarbinol.* Durch Zerlegung des *salpetrigsauren Isobutylamins* entsteht ebenfalls Trimethylcarbinol. Aus der Erfahrung, dass bei der Zersetzung mit salpetriger Säure das normale Propylamin Pseudopropylalkohol, das normale Butylamin Isobutylalkohol, das Isobutylamin Trimethylcarbinol liefert, leitet Verf. den Satz ab: Bei Zersetzung der salpetrigsauren Monaminbasen entsteht, so lange

die Natur der Base die Neubildung einer Methylgruppe zulässt, stets ein Derivat, welches *einmal die Methylgruppe mehr* enthält als die ursprüngliche Aminbase. — *Isobutylamin* löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser; kleine Mengen werden an der Luft bald unter Bildung eines krystallisirten Carbonats fest; Siedep. 65°,8 bis 68°,3 unter 743 Mm. Druck; specif. Gew. 0,7357 bei 15°. — *Salzsaures Isobutylamin* zerfliesst an der Luft; löst sich in 0,73 Th. Wasser von 15°; heiss gesättigte alkoholische Lösungen scheiden beim Erkalten nichts ab, beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in der Wärme bleibt es in sehr kleinen, mikroskopischen, platten oder haarförmigen, meist zu Büscheln verwachsenen Nadeln. Es schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer strahlig krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse. Das in Wasser schwer lösliche Chloroplatinat bildet goldgelbe glänzende Schüppchen, und krystallisirt aus kochendem Weingeist in mikroskopischen rhombischen Tafeln. — *Reines Trimethylcarbinol* schmilzt zwischen 23 und 24°, siedet bei 82°,94; specif. Gew. 0,7792 bei 37°. Butlerow schreibt zur Reinigung des Trimethylcarbinols vor, dasselbe mit Chlorcalcium zu verbinden und die Verbindung im Wasserbad zu zersetzen, wobei der entwässerte Alkohol abdestillirt. Verf. findet, dass dies nur bei Anwendung wasserhaltigen Chlorcalciums möglich ist, dass dabei aber der abdestillirende Alkohol nicht wasserärmer ist als zuvor. Mit völlig entwässertem Chlorcalcium verbindet sich der Trimethylcarbinol erst bei gelindem Erhitzen, indem das Chlorcalcium im Alkohol schmilzt und das Ganze dann unter starker Erhitzung erstarrt. Bei Anwendung von mindestens 1 Aeq. Chlorcalcium auf mindestens 2 Aeq. mit Pottasche entwässerten Trimethylcarbinols entsteht eine feste Masse, aus welcher der Alkohol erst bei 150°, vollständig erst bei 200° abdestillirt; dabei verwandelte sich ein Theil des Alkohols unter Wasserverlust in Aether, der sich durch Wasserzusatz von den zuerst übergehenden Theilen als leichte Schicht absondert. Verf. entwässerte deshalb den Trimethylcarbinol durch längeres Erhitzen mit Aetzbaryt.

Neunzehnter Theil. Rückbildungen in der Tetrylreihe. Enthält theoretische Betrachtungen.

Zwanzigster Theil. Rückbildung von Isobutylalkohol aus Trimethylcarbinol. Von Ed. Linnemann und V. v. Zotta. Butlerow hat nachgewiesen, dass das Butylen aus Isobutylalkohol identisch ist, mit dem Butylen aus Trimethylcarbinol, folglich liefern beide Butylen auch das nämliche Butylenbromid. Aus diesem Butylenbromid (— Siedep. 148—149° unter 737 Millim. Druck, specif. Gew. 1,798 bei 14° —) erhielten Verf. bei 15—16 stündigem Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser auf 150—160° *Isobutyraldehyd*; aus 23 Grm. Butylenbromid wurden 2 Grm. reiner Isobutyraldehyd erhalten. — Mit dem genannten Butylenbromid ist auch das *einfach gebromte Isobutylbromür* identisch. Zwar erhält man bei 10—15 stündigem Erhitzen von Isobutylbromür mit Brom auf 150° keine Spur von einfach gebromtem Isobutylbromür, sondern neben unzersetztem Iso-

butylbromür nur *zweifach gebromtes Isobutylbromür* vom Siedep. 214—218°; dagegen entsteht bei Einwirkung von Brom auf Isobutyljodür das oben erwähnte Butylenbromid, wenn auch nicht gerade in grosser Menge.

Ueber die Bereitung von Acetylbromid, Bromacetylbromid, Bromacetylharnstoff und Hydantoïn.

Von E. Mulder.

Zur Bereitung von Acetylbromid wurde die Methode von Gal (Compt. rend. 56, 1257.) etwas modificirt. Der rothe Phosphor wurde nämlich in einer Retorte mit ein wenig Eisessig gemischt, und das Brom, aufgelöst in Eisessig, allmälig unter Abkühlung zugefügt. Das Gewichtsverhältniss war 33 Phosphor, 40 Eisessig und 240 Brom. Durch Destillation erhält man nahezu die theoretische Quantität Acetylbromid.

Die Methode von Gal (l. c.) zur Bereitung von Bromacetylbromid wurde also modificirt, dass 20 Gewichtsth. Acetylbromid in einer Verbrennungsröhre mit 26,5 Gewichtsth. Brom vermischt wurden, welche Röhre in eine weitere, etwas umgebogene Röhre reichte; die Röhren schlossen mit einem Korke nahezu ineinander. Die erste Röhre wird anfangs ungefähr eine halbe Stunde auf 45—50° erhitzt, sodann eine kleine Stunde allmälig auf 50—60°, und nachher wird destillirt. Was nahe sen bei 150° übergeht, ist Bromacetylbromid. Die Ausbeute ist gross, und anfangs destillirt sehr wenig Brom über; Abkühlung ist überflüssig. Die Einwirkung geht sehr regelmässig von Statten.

Bromacetylharnstoff kann leicht rein erhalten werden nach der Methode von Baeyer (Ann. Chem. Pharm. 130, 156.) mit dem auf die so eben mitgetheilte Weise dargestellten Bromacetylbromid. Die Reinheit dieses Körpers wurde durch Analysen constatirt.

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff entsteht nach Baeyer (l. c.) *Hydantoïn*. Mit reinem Bromacetylharnstoff konnte ich jedoch kein Hydantoïn bekommen; Baeyer arbeitete gewiss unter anderen Umständen. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bleibt ein in Alkohol unlöslicher Körper zurück (nach Baeyer wird alles aufgelöst), der ganz farblos ist und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Er reagirt neutral wie Hydantoïn, weicht jedoch in vielen Eigenschaften sehr von Hydantoïn (zur Vergleichung dargestellt aus Allantoïn und Alloxansäure) ab. Zunächst ist er weniger auflöslich in Wasser, krystallisirt anders und bildet nach dem Trocknen ein sehr leichtes Pulver, nicht so verhält

sich Hydantoïn. Mit NO_3Ag bildet er einen in Nadeln krystallisirenden Körper; ist sehr auflöslich in verdünnter Salzsäure, mit $PtCl_4$ entsteht nach Hinzufügung von Alkohol allmälig ein gelber Niederschlag. Beim Kochen mit PbH_2O_2, Durchleiten von H_2S und Eindampfen krystallisirt ein Körper aus in Prismen mit saurer Reaktion, der erhitzt bei 230^0 nicht schmilzt (Baeyer reinigte sein gefärbtes Produkt durch Kochen mit PbH_2O_2, unser rohes Produkt war farblos). Bei Eindampfen der wässrigen Lösung mit etwas Salzsäure bleibt eine dicke Masse zurück. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich in Barytwasser. Bei Erhitzen mit Barytwasser entsteht ein *nicht* hygroskopisches Baryumsalz. Dies sind Eigenschaften, welche Hydantoïn nicht zu besitzen scheint.

Von 2 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 0,5 Grm. rohes Produkt bekommen. In der zurückbleibenden Flüssigkeit war auch kein Hydantoïn vorhanden.

Der Theorie nach sollte als erste Reaktion *Amidoacetylharnstoff* entstehen müssen. Die meisten Zahlen stimmen jedoch bis jetzt nicht damit überein. Dies ist auch für Hydantoïn nicht der Fall. Wohl kann der Kohlenstoff 35,9 Proc. als Maximum betragen, aber der Wasserstoff ist höher wie der des Hydantoïn und betrug immer mehr wie 5 Proc., wohl als Minimum 5,5 Proc. (Hydantoïn verlangt: Kohlenstoff 36, Stickstoff 28 und Wasserstoff 4 Proc.). Auch der Stickstoff stimmt nicht überein (es wurde gefunden 30,2 Proc. und mehr). Mit flüssigem Ammoniak gab Bromacetylharnstoff einen krystallisirten Körper mit saurer Reaktion, welcher in seinen Eigenschaften nicht übereinkommt mit Hydantoïnsäure (siehe Baeyer l. c.); die Theorie verlangt, dass hier *Oxacetylharnstoff* entsteht:

Hydantoïnsäure	Oxacetylharnstoff
$\begin{array}{lll} CO-NH-CH_2 \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ NH_2 \qquad COHO \end{array}$	$\begin{array}{lll} CO-NH-CO \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ NH_2 \qquad CH_2.HO. \end{array}$

Da ein näheres Studium dieser Reaktionen viel Zeit in Anspruch nehmen wird, theilen wir diese Thatsachen vorläufig mit.

Utrecht, 17. Mai.

Zur Kenntniss der Monochlorcrotonsäure. Von C. Sarnow. Die *Monochlorcrotonsäure* hat Verf. aus der Trichlorcrotonsäure dargestellt, welche nach der von Krämer und Pinner gegebenen Vorschrift bereitet worden war. Zur Umwandlung in Monochlorsäure hat Verf. sich des Zinkstaubs und Wassers bedient. Lässt man die Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, vermittelst eines Tropftrichters langsam zu einer Mischung von Wasser und Zinkstaub fliessen, so geht die Reaktion sehr glatt vor sich. Die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, es findet aber keine Gasentwicklung statt, und man hat nach Beendigung der Operation das neutrale Zinksalz der Monochlorcrotonsäure

in wässriger Lösung. Setzt man aber die Trichlorsäure plötzlich in grosser Menge zu dem Zink, so geräth das Wasser ins Sieden und es spaltet sich ein Gas ab, welches über Wasser aufgefangen werden kann. Aus dem Zinksalz lässt sich nun die Monochlorcrotonsäure durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure freimachen und scheidet sich sofort in grosser Menge aus. Sie kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht gereinigt werden.

Die Säure $C_4H_5ClO_2$ ist in heissem Wasser bei weitem löslicher, als in kaltem und scheidet sich beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in Form weisser Nadeln aus; mit Wasser gekocht, entweicht sie in nicht unbeträchtlicher Menge. Von Alkohol und besonders von Aether wird sie sehr leicht aufgenommen. Die Lösung wirkt, auf die Haut gebracht, nach längerer Zeit heftig blasenziehend. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 94°, der Siedepunkt bei 206°, sie sublimirt jedoch schon im Wasserbade und bildet dann sehr schön perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. — Es scheint diese Säure dieselbe zu sein, welche Geuther (Jen. Zeitschr. 6, 4.) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure erhalten und mit dem Namen Monochlortetracrylsäure belegt hat. Das Natriumsalz, in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert eine chlorfreie Säure, deren Schmelzpunkt bei 72° liegt und die einen eigenthümlich aromatischen, entfernt an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt.

Monochlorcrotonchlorid, ($C_4H_4ClO.Cl$). Das Chlorid der Monochlorcrotonsäure ist nach der gewöhnlichen Methode dargestellt worden, indem die Säure mit Phosphorpentachlorid destillirt und das Destillat durch Rektificiren über Kaliumsalz gereinigt wurde. Phosphorpentachlorid und Monochlorcrotonsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort auf einander ein; bringt man sie aber in geeignetem Gewichtsverhältniss in eine Retorte und leitet die Reaktion durch Wärme ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten. Anfangs entweicht Salzsäure mit grosser Heftigkeit und dann destillirt das gebildete Chlorid zusammen mit dem Phosphoroxychlorid ruhig und vollständig über. Von letzterem ist es trotz des verschiedenen Siedepunktes durch Fraktioniren nicht zu trennen; durch wiederholtes Destilliren über trocknes Kaliumsalz der Monochlorsäure gelingt es jedoch, dasselbe völlig rein zu erhalten. Es bildet alsdann eine wasserhelle Flüssigkeit, welche reichlich Salzsäure ausstösst und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 142°. Eine Chlorbestimmung des Körpers lieferte 50,60 Proc. (Theorie 51,07), die im Anilindampf genommene Dampfdichte ergab 69,14 (Theorie 69,5). Destillirt man das noch mit Phosphoroxychlorid gemischte Chlorid mit einem Ueberschuss des Kaliumsalzes der Monochlorsäure, so steigt das Thermometer, nachdem das Chlorid überdestillirt ist, schnell von 142° auf 230—240° und es geht eine Säure über, welche schon im Kühlrohr erstarrt, während sich gleichzeitig Salzsäure abspaltet und Kohle in grosser Menge in der Retorte zurückbleibt. Diese Säure ist die Monochlorcrotonsäure, welche hier, vielleicht durch Zersetzung des Anhydrids, zurückgebildet wird.
Monochlorcrotonamid, ($C_4H_4ClO.NH_2$)) Lässt man das Monochlorcrotonchlorid langsam in wässriges Ammoniak fliessen, so findet eine heftige Erwärmung statt und es scheidet sich sofort das Monochlorcrotonamid in Form dünner Blättchen aus, welche einen prachtvollen Perlmutterglanz besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leichter in heissem, ist aber nicht ohne Verlust aus Wasser umzukrystallisiren, da es sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In Alkohol löst es sich leicht, ebenso in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus in Form einer strahlig krystallinischen Masse ab, in reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 230—240°, ist jedoch bei 100° schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 731.)

Ueber das Betain der Phosphorreihe. Von **Arthur H. Meyer.** *Einwirkung der Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin.* Lässt man beide Körper zu gleichen Molekülen auf einander einwirken, so bemerkt man schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion. Hatte man das Gemenge 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so ist ein Produkt entstanden, welches eine zerfliessliche, klebrige, mit Krystallen durchsetzte Masse darstellt. Diese Masse enthält stets eine geringe Menge von salzsaurem Trimethylphosphin, besteht aber zum grössten Theile aus einer Verbindung, in welcher 1 Mol. Trimethylphosphin mit 1 Mol. Monochloressigsäure zusammengetreten ist. Löst man das Rohprodukt der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Trimethylphosphin in Wasser und versetzt die Lösung mit einer mässig verdünnten Lösung von Platinchlorid, so fällt alsbald das Platinsalz $2[C_2H_2(CH_3)_3PO_2,HCl],PtCl_4$ als eine schön orangegelbe, krystallinische Masse nieder. Dasselbe löst sich leicht und ohne Zersetzung in kochendem Wasser und schiesst aus dieser Lösung beim Erkalten in prachtvollen Krystallen von rhombischen Habitus an. Behandelt man die wässrige Lösung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, so erhält man das reine Chlorid. Verf. hat die Lösung desselben zunächst auf dem Wasserbade concentrirt und alsdann einige Zeit unter dem Recipienten der Luftpumpe stehen lassen; auf diese Weise lässt sich das Chlorid als krystallinische, leicht zerfliessliche Masse gewinnen. Mit Goldchlorid versetzt, liefert die Lösung desselben ein schönes Goldsalz, welches in langen, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Um die, den beschriebenen Salzen entsprechende, freie Base zu erhalten, wurde das Chlorid mittelst Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, dieses mit Baryt behandelt und der überschüssige Baryt durch einen Kohlensäurestrom entfernt. Im luftleeren Raum erstarrt die so erhaltene Lösung allmälig zu einer prachtvollen, strahlig krystallinischen Masse. Die Lösung der Base zeigt keine Reaktion auf Pflanzenfarben. Versetzt man sie mit Salzsäure, so wird das ursprüngliche Chlorid zurückgebildet. Die Base bildet mit Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure wohlkrystallisirte Salze. Das *Jodid* $C_2H_2(CH_3)_3PO_2,HJ$ erhält man leicht, indem man die freie Base in Jodwasserstoffsäure löst, die Lösung zur Trockne eindampft, die trockne Verbindung zur Entfernung von etwas freiem Jod mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols auswäscht und das entfärbte Salz alsdann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Jodid ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Blättchen. Das Nitrat ist in Wasser sehr löslich, die Lösung krystallisirt, obwohl weniger leicht als die des Jodids. Dies gilt auch von der freien Base, welche so hygroskopisch ist, dass sich die Analyse nur schwierig würde haben ausführen lassen. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 734.)

Ueber einige Derivate des Piperidins. Von **J. W. Brühl.** *Einwirkung des Aethenbromids auf Piperidin. Aethendipiperidyldiamin.* Um die Einwirkung des Aethenbromids auf das Piperidin zu studiren, wurden 20 Grm. Piperidin mit 22 Grm. Aethenbromid in einem Kolben gemischt. Alsbald erfolgte eine, von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaktion; nach einigen Augenblicken zeigte ein in die Mischung gehaltenes Thermometer 200°. Nunmehr begann ein stürmisches Aufwallen, in Folge dessen ein Theil der Masse in die mit dem Kolben verbundene Kühlröhre geschleudert wurde, in der sie erstarrte. Das Produkt der Einwirkung ist eine feste, krystallinische Masse von fast weisser Farbe, nur leicht verunreinigt durch eine kleine Menge Theer, der sich in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung gebildet hat. Der Körper wurde in Wasser, worin er sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr leicht löslich ist, aufgenommen und das bräunliche Filtrat mit Weingeist versetzt, worauf sich kleine glänzende Schüppchen ausschieden. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem

Alkohol und Waschen mit kaltem Alkohol und Aether, in welchem die Verbindung so gut wie unlöslich ist, wurde die Verbindung im Zustande der Reinheit gewonnen. Die Krystalle $(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2,2HBr$ erscheinen unter dem Mikroskop als kleine, glänzende, durchsichtige und farblose, rhombische Täfelchen. Sie sind geruchlos, schmecken bitter und lassen sich sublimiren.

Um die Base frei zu machen, wurde die Verbindung in Wasser gelöst und mit Kalilauge erwärmt; alsbald schied sich auf der Oberfläche ein Oel ab, das, abgehoben und über festem Kali entwässert, behufs völliger Reinigung destillirt wurde. Die Base siedet bei 263° und ist in reinem Zustande ein völlig wasserhelles Oel, von entschieden ammoniakalischem Geruch und bitterem, ätzendem Geschmack, mit äusserst stark ausgesprochenen basischen Eigenschaften. In einer Mischung von Eis und Kochsalz wird das Oel zu einer festen, strahlig krystallinischen Masse, die bei + 4° schmilzt. Dargestellt wurden folgende Salze: das salpetersaure, in farblosen, zolllangen Spiessen krystallisirend, das schwefelsaure von gleich schöner Krystallisation, das oxalsaure, das in kleinen gelben Nadeln von grosser Schönheit sich ausscheidende, pikrinsaure und endlich das salzsaure, welches in prachtvollen Krystallen anschiesst, die denjenigen des Salpeters gleichen. Das letztere Salz wurde analysirt, es hat die Zusammensetzung $(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2,2HCl$. Aus dem chlorwasserstoffsauren Salze wurden noch die gut krystallisirenden Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)N_2,2HCl]PtCl_4$ bereitet.

Einwirkung des Aethenbromids auf das Aethendipiperidyldiamin. Diaethendipiperidyldiammoniumbromid. Es war zu erwarten, dass die monaethenirte Base mit Bromaethen eine weitere Verbindung eingehen werde. Die beiden Verbindungen wurden im molekularen Verhältniss in einem Kolben zusammengebracht; ohne merkliche Erwärmung schieden sich nach einigen Minuten krystallinische Flocken aus. Auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, erstarrte das Gemenge zu einer weissen Masse von Krystallen. Dieselben wurden in Wasser, worin sie leicht löslich sind, aufgenommen und mit Alkohol und Aether gefällt. Auf diese Weise gewonnen, stellt die Verbindung eine in farblosen, seideglänzenden Blättern krystallisirende Masse dar, die sich im Aussehen wenig von dem vorher besprochenen Bromide unterscheidet und auch ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt.

Die neue Verbindung ist entstanden durch Anlagerung von 1 Mol. Aethenbromid an 1 Mol. Aethendipiperidyldiamin $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)_2N_2]^{II}Br_2$. Das zugehörige Platinsalz bildet ein orangegelbes Pulver, etwas heller gefärbt als das Platinsalz der Monaethenbase $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)_2N]^{II}Cl_2,PtCl_4$. Um die freie Base zu erhalten, wurde das Bromid mit Silberoxyd behandelt. Von der Dihydroxylverbindung des Diaethendipiperidyldiammoniums $[(C_5H_{10})_2(C_2H_4)_2N_2]^{II}(OH)_2$ spaltet sich bei der Destillation wieder die Monaethenbase ab. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 739.)

Ueber das Diphenylamin. Von Ch. Girard und G. de Laire. Vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 7, 567 u. 632.) haben Dusart und Bardy Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol, Salzsäure und salzsaurem Anilin in verschlossenen Gefässen dargestellt. Sie nehmen an, dass bei der Reaktion zuerst Phenylchlorür entstehe und dieses auf das Anilin einwirke. Der folgende Versuch zeigt, dass das Phenylchlorür bei dieser Bildung von Diphenylamin durchaus überflüssig ist. Wird salzsaures Anilin in verschlossenen Gefässen 10—12 Stunden auf 300—340° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen kein Druck in der Röhre. Die grünlich-braune Masse löst sich beim Behandeln mit warmem Wasser theilweise. Es bleibt ein Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese mit schwach alkalischem, siedendem Wasser gewaschen, dann nach dem

Erkalten abgepresst, getrocknet und in Aether gelöst, so scheidet sich aus der Lösung reines Diphenylamin ab. Man kann so eine Quantität von Diphenylamin erhalten, die bis $^1/_{10}$ vom Gewicht des angewandten salzsauren Anilins beträgt. Das salzsaure Anilin verwandelt sich demnach durch die blosse Einwirkung der Wärme in Diphenylamin.

Bei dem Versuch von Dusart und Bardy, Diphenylamin durch Erhitzen von phenolsulfosaurem Natrium mit freiem Anilin auf 225° zu bilden, entsteht, wie die Verf. gefunden haben, nur dann Diphenylamin, wenn das angewandte Anilin eine kleine Menge eines Anilinsalzes enthält. In diesem Falle beruht die Entstehung von Diphenylamin auf der seit lange bekannten Reaktion des Anilinsalzes auf freies Anilin. Auch die Bildung von Diphenylamin durch Einwirkung von Phenyljodür oder Phenylbromür auf das Anilin findet nur dann statt, wenn das Jodür oder Bromür freie Säure oder das Anilin ein Anilinsalz beigemengt enthält.

Als die Verf. die Angabe von Dusart und Bardy, dass bei der Destillation von phenolsulfosaurem Natrium mit Cyankalium Benzonitril entstehe, durch Wiederholung des Versuches prüften, erhielten sie nur Phenol in annähernd theoretischer Menge, aber kein Benzonitril.

Endlich haben die Verf. noch constatirt, dass beim Erhitzen eines Gemenges von Phenylchlorür und Salmiak 15 Stunden auf 300—340° in verschlossenen Gefässen beide Körper unverändert bleiben und keine Spur von Anilin gebildet wird. (Compt. rend. 74, 811.)

Zur Geschichte des Propylalkohols. Von J. Pierre und Ed. Puchot. Man nimmt die Existenz eines sehr beständigen Monohydrats des Propylalkohols an, welches regelmässig, ohne Spaltung gegen 85° sieden soll. Die Versuche der Verf. führen zu dem Resultate, dass ein solches Hydrat, wenn es überhaupt existirt, nicht ohne Zersetzung destilliren kann. Wenn man ein Gemenge von Propylalkohol und Wasser in beliebigen Verhältnissen der Destillation unterwirft, so ist die Siedetemperatur des Gemenges immer niedriger, als die des flüchtigsten Gemengtheiles, aber sie sinkt nie unter 88°,3. Anfänglich geht bei der Destillation eines solchen Gemenges immer ein gegen 88°,5 siedendes Produkt über, dessen Quantität um so beträchtlicher ist, je mehr sich die beiden Gemengtheile dem Verhältniss von 2,78 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Propylalkohol nähern. Ein nach diesem Verhältniss bereitetes Gemenge destillirt vollständig, ohne Spaltung bei der constanten Temperatur 88°,3. Ist die Quantität des Wassers in dem Gemenge beträchtlicher, so bleibt in der Retorte gegen Ende der Operation Wasser zurück, welches vollständig frei von Propylalkohol ist, ist im Gegentheil der Gehalt des Gemenges an Wasser geringer, so bleibt in der Retorte reiner wasserfreier Propylalkohol zurück. Das einzige ohne Spaltung destillirbare Gemenge ist dasjenige, welches 29,4 Th. Wasser auf 100 Th. Alkohol, oder 2,78 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Alkohol enthält und dieses ist, wie man sieht, kein Hydrat nach einfachen Verhältnissen. Es hat das specif. Gewicht 0,854. Kochsalz entzieht diesem Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur 1,60 Aeq. Wasser und mit kohlensaurem Kalium lässt es sich leicht völlig entwässern. Deshalb sind die Verf. der Meinung, dass es sich hier nicht um eine chemische Verbindung, sondern um ein einfaches Gemenge handelt. (Compt. rend. 74, 511.)

Umwandlung des Acetons in Hexylwasserstoff. Von G. Bouchardat. Das Pinakon $C_6H_{14}O_2$, welches durch Anlagerung von Wasserstoff an das Aceton entsteht, geht bei der geringsten oxydirenden Einwirkung

wieder in Aceton über und liefert überhaupt in den meisten Fällen nur Verbindungen mit 3 Kohlenstoffatomen. Andererseits aber lässt es sich als ein normales Derivat eines Hexylwasserstoffs betrachten. Wird das Pinakonhydrat mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser bei Siedhitze oder mit dem 25fachen Gewicht gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 160° behandelt, so bildet sich in beiden Fällen ein Gemenge von Pinakolin $C_6H_{12}O$, einem Jodür $C_6H_{11}J$ und kleinen Mengen höherer Condensationsprodukte des Acetons. Der Theil, welcher bei der Destillation zwischen 142 und 145° übergeht und welcher $^3/_4$ des Rohproduktes ausmacht, ist das Jodür $C_6H_{11}J$. Indessen enthielt dieser Körper noch nahezu 1 Proc. Sauerstoff und ist schwer zu reinigen, weil er sich bei der Destillation rasch zersetzt. Mit Zink und wässriger Salzsäure liefert das Jodür einen Kohlenwasserstoff, der viel leichter als Wasser ist, schon unter 100° siedet und sich mit Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem flüssigen, sehr schweren Bromür $C_6H_{12}Br_2$ verbindet. Um das Jodür in einen gesättigten Kohlenwasserstoff zu verwandeln, wurde es mit dem 15fachen Volumen bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure 3 Stunden auf 270° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich eine kleine Menge eines mit sehr leuchtender Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Propylwasserstoff. Die auf der Jodwasserstoffsäure schwimmende Flüssigkeit trennte sich bei der Destillation in zwei Portionen, die eine, ungefähr $^4/_5$ des Ganzen betragende, ging vollständig zwischen 58 und 60° über, die zweite, welche aus einem Gemenge mehrerer Kohlenwasserstoffe bestand, begann erst über 130° zu sieden. Das bei 59° siedende Produkt hatte die Zusammensetzung C_6H_{14}, die Dampfdichte 2,947, erstarrte in einer Kältemischung nicht, verband sich in der Kälte nicht sofort mit Brom und wurde von Schwefelsäure nicht angegriffen. Der Verf. glaubt, dass dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem, welchen Berthelot durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diallyl erhielt.[1])

Von Brom wird das Jodür $C_6H_{11}J$ schon in der Kälte lebhaft angegriffen unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Abscheidung von Jod. Der entstandene Körper wurde, nachdem er von Jod und überschüssigem Brom befreit war, durch Lösen in Chloroform gereinigt. Daraus schied er sich in schönen Krystallen ab, welche bei 120° schmolzen und schon unter dem Schmelzpunkte ohne Zersetzung sublimiren. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_6H_{10}Br_4$.

Ueber Chinicin und Cinchonicin und deren Salze. Von David Howard. Vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 7, 181.) hat der Verf. ein neues Alkaloïd aus der Chinarinde beschrieben. Weitere Versuche damit haben ihn jetzt überzeugt, dass dasselbe identisch mit den von Pasteur zuerst aus Chinin durch Einwirkung von Hitze dargestellten Chinicin ist. Bei der Bereitung von Chinicin und Cinchonicin fand der Verf., dass die Einwirkung der Hitze auf eine wässrige Lösung von Salzen der betreffenden Alkaloïde in zugeschmolzenen Röhren eine sehr geringe ist, selbst wenn man auf höhere Temperatur erhitzt, als zur vollständigen Umwandlung des Salzes unter günstigen Bedingungen erforderlich ist, dass aber, wenn

---

1) Diese Annahme des Verf. ist unwahrscheinlich. Aus dem Diallyl $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ muss durch Sättigung der normale Hexylwasserstoff $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ entstehen. Wenn dem Pinakon, wie wahrscheinlich die Formel $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C(OH){-}C(OH)\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$ zukommt, muss der Kohlenwasserstoff daraus identisch mit Schorlemmer's Diisopropyl sein und damit stimmt auch der Siedepunkt überein. Schorlemmer fand 85°. F.

ein beträchtlicher Ueberschuss von Säure vorhanden ist, das Alkaloïd unter denselben Umständen langsam verändert wird, jedoch viel langsamer, als wenn Pasteur's Bedingungen befolgt werden. Andrerseits wird schwefelsaures Cinchonin, wenn es, mit Glycerin gemischt, auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird, in schwefelsaures Cinchonicin verwandelt, während schwefelsaures Chinin unter denselben Umständen nicht verändert wird. Die Umwandlung der Alkaloïde ist in allen Fällen von einer Gelbfärbung begleitet, wird mehr Hitze als durchaus erforderlich angewandt, so findet namentlich wenn die atmosphärische Luft Zutritt hat, weitere Zersetzung statt. Eine sorgfältige Untersuchung der Chinicin-Salze zeigte deren Identität mit den Salzen der früher beschriebenen Base. Die meisten derselben krystallisiren schwer, aber das Platindoppelsalz, das oxalsaure und das saure weinsaure Salz krystallisiren leicht und können leicht rein erhalten werden. Das *Platindoppelsalz*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$, bildet, aus einer heissen Lösung gefällt, ein krystallinisches Pulver. Aus heisser saurer Lösung kann es in ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Das *oxalsaure Salz*, wie früher beschrieben, hat die Zusammensetzung $2(C_{20}H_{24}N_2O_2), C_2H_2O_4 + 9H_2O$. Das *saure weinsaure Salz*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in concentrisch gruppirten Nadeln. Es schmilzt leicht bei 100°. Bei allmähligem Trocknen bei ungefähr 50° verliert es 4 Mol. Wasser, die beiden andern erst bei 140° unter Schmelzung und Färbung.

Das *Cinchonicin* und seine Salze sind in ihren Eigenschaften dem Chinicin und dessen Salzen sehr ähnlich. Die Base ist löslich in Aether und scheidet sich, wie das Chinin, beim Verdunsten des Aethers als eine Oelschicht ab. Die Salze sind etwas leichter löslich. Ebenso wie das Chinicin aus Chinin und aus Chinidin identisch sind, so entsteht auch aus Cinchonin und Cinchonidin dasselbe Cinchonicin. Das *Platindoppelsalz* hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Das *oxalsaure Salz*, $2(C_{20}H_{24}N_2O).C_2H_2O_4 + 7H_2O$, verliert leicht sein Wasser theilweise und vollständig bei 100°. Das *saure weinsaure Salz*, $C_{20}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$, krystallisirt in Krusten, die aus kurzen Prismen bestehen. Es verliert sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen, bei 120°.

Auch durch die Untersuchung des optischen Verhaltens (Ablenkung der Polarisationsebene) wurde die Identität der durch die Einwirkung von Hitze auf die isomeren Alkaloïde entstehenden Basen nachgewiesen.

(Chem. Soc. J. [2] 10, 101.)

Notiz über das krystallinische Princip der Barbados-Aloë. Von William A. Tilden. Wie Stenhouse vor mehreren Jahren ein Bromderivat des Aloïns erhalten hat, so hat der Verf. jetzt auch ein Chlorsubstitutionsprodukt desselben Körpers dargestellt. Zu dem Zweck wurde eine Lösung von krystallisirtem Aloïn in rauchender Salzsäure nach und nach unter Umrühren in ein Gemisch von gepulvertem chlorsaurem Kalium und rauchender Salzsäure eingetragen. Nach jedem Zusatz von Aloïn trat eine rothe Färbung ein, aber diese verschwand sofort wieder, die Lösung nahm eine rein orangegelbe Farbe an und schied nach wenigen Minuten eine reichliche Menge von gelben Körnern ab, deren Menge bei mehrstündigem Stehen zunahm. Der Körper, mit etwas Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildete glänzende gelbe Prismen, die sich ohne Aenderung der Farbe und des Aussehens auf 120° und selbst höher erhitzen lassen. Bei 120° verlieren sie ihr Krystallwasser. Die Analyse stimmte annähernd mit der Formel $C_{17}H_{15}Cl_3O_7$. Das *Chloraloïn* ist leichter löslich in Wasser, als die entsprechenden Bromverbindungen. Es ist beständiger als das ursprüngliche Aloïn. Aus Ammoniak, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisirt es beim Verdunsten des Ammoniaks nur wenig verändert wieder aus und in gewöhnlicher Salpetersäure löst es sich ohne Aenderung der

Farbe. Das Aloïn liefert beim Behandeln mit Salpetersäure neben Oxalsäure und Pikrinsäure mehr als 30 Proc. seines Gewichtes Chrysamminsäure, so dass es vortheilhafter ist, sich zur Bereitung der Chrysamminsäure des Aloïns als der rohen Aloë zu bedienen, aber das Chloraloïn liefert beim Kochen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber nur Oxalsäure und Pikrinsäure, ohne eine Spur von Aloetinsäure oder Chrysamminsäure.

(Chem. Soc. J. [2] 10, 204.)

Ueber das Pyruvin. Von Schlagdenhauffen. Der Verf. hat durch Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin ein Glycerid der Brenztraubensäure erhalten. Die Temperatur, bei welcher er operirte, war höher als die zur Bildung der Glycerinweinsäuren erforderliche. Wenn man das Gemenge in einer Retorte erhitzt, so bemerkt man in einem bestimmten Momente, dass der Hals der Vorlage sich mit hübschen Krystallen bekleidet. Die neue Verbindung ist ein Glycerid von der Zusammensetzung $C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.C_3H_3O_2\end{cases}$. Sie sublimirt bei der Temperatur des Wasserbades in glänzenden Blättern, die bei 78° schmelzen, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und besonders in Chloroform löslich sind. Wasser löst es unter Zersetzung. Die anfangs neutrale Flüssigkeit wird rasch sauer. Sie siedet bei 242°, aber während des Siedens ändert sie die Farbe und wird sauer.

(Compt. rend. 74, 669.)

Ueber Eulyt und Dyslyt. Von Henry Bassett. Der Verf. hat die von Baup (Ann. Chim. Phys. 33, 192.) im Jahre 1851 kurz beschriebenen Körper genauer untersucht. Krystallisirte Citraconsäure (10 Grm.) wurde mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht (15 Grm.) gelinde erwärmt, bis die Reaktion begann und dann die Lampe entfernt. Nach der Beendigung der Reaktion, als die meiste Salpetersäure zersetzt oder ausgetrieben war, schied sich ein Oel ab, dessen Quantität auf Zusatz einer gewissen Menge Wasser zunahm. Dieses Oel wurde 2 bis 3 mal mit Wasser gewaschen. Es bleibt zuweilen tagelang flüssig, aber wenn es mit einem Glasstab berührt wird, krystallisirt es in kurzer Zeit. Die saure Mutterlauge enthält eine grosse Menge von Oxalsäure und etwas Metaconsäure (Citracartinsäure von Baup). Das übrige Produkt, dessen Quantität verhältnissmässig sehr gering ist, besteht aus einem Gemisch zweier neutraler krystallinischer Körper und einer kleinen Menge eines gelben Oeles, deren vollständige Trennung sehr schwierig ist. Nur durch sehr oft wiederholte fraktionirte Krystallisation lassen sich die beiden festen Körper rein erhalten. Die löslichere Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften vollständig mit dem Eulyt von Baup überein. Man krystallisirt sie am besten aus warmem Chloroform, aus dem sie sich beim Erkalten in grossen Prismen mit sehr gut ausgebildeten, glänzenden Flächen abscheidet. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali ward sie zersetzt unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und eines braunen in Alkalien löslichen Harzes. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°,5, bei sehr vorsichtigem Erhitzen scheint sie unzersetzt zu sublimiren, aber bei hoher Temperatur zersetzt sie sich unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, und wenn in etwas grösserer Menge erhitzt, unter heftiger Verbrennung. Die Analysen ergaben Zahlen, die genau mit der Formel $C_6H_6N_4O_7$ übereinstimmten. Versuche mit Zinn und Salzsäure gut charakterisirte Reduktionsprodukte zu erhalten, ergaben keine sicheren Resultate.

Dyslyt. Der schwerer lösliche krystallinische Körper scheidet sich aus siedendem Alkohol, worin er schwer löslich ist, in feinen langen Nadeln

ab. Seine Reinigung ist verhältnissmässig leicht, weil er wenig löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt constant bei 189°, beim Erkalten erstarrt er plötzlich, aber erst bei Temperaturen, die zwischen 135 und 165° liegen. Die Analysen ergaben die Formel $C_8H_6N_4O_6$. Gegen alkoholisches Kali verhält er sich wie der vorige Körper.

Das dritte flüssige Produkt wurde aus den letzten Mutterlaugen mit Wasser gefällt, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, aber nicht näher untersucht.

Ueber Jodstärke. Von E. Duclaux. Die Bildung der blauen Jodstärke ist eine physikalische Erscheinung, die in dieselbe Klasse gehört, wie z. B. die Absorption, welche Kohle auf gelöste Bleisalze ausübt. Es folgt dieses aus den folgenden Thatsachen.

1) Die Jodstärke hat keine constante Zusammensetzung.

2) Wird Jod mit einer wässrigen Stärkelösung zusammengebracht, so wirkt es auf die Stärke nicht eher, als bis das Wasser schon eine gewisse Menge Jod in freiem Zustande enthält oder mit andern Worten, es löst sich zunächst im Wasser, theilt sich dann zwischen dem Wasser und der Stärke und erst dann erscheint die blaue Farbe.

3) Die Quantitäten von Jod, welche in dem Wasser vorhanden sein müssen, damit die blaue Farbe auftrete, nehmen unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur zu, wodurch sich die Entfärbung der Jodstärke in der Wärme erklärt.

4) Der Moment, wo das Jod anfängt, auf die Stärke zu wirken, kann beschleunigt oder verzögert werden durch oft kaum erkennbare Gründe, denen man keine chemische Wirkung zuschreiben kann.

5) Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen Jod, Stärke und Wasser ist von der Zeit abhängig, genau so wie bei der Absorption, die durch Kohle bewirkt wird. (Compt. rend. 74, 533.)

Neue Methode der Bildung und Eigenschaften des wasserfreien Eisenoxyduls. Von G. Tissandier. Nach Thenard oxydirt die Kohlensäure das Eisen und verwandelt sich in Kohlenoxyd. Der Verf. findet, dass wenn man Kohlensäure über rothglühendes Eisen leitet, die Reaktion glatt nach der Gleichung

$$Fe + CO_2 = FeO + CO$$

verläuft. Die Zusammensetzung des gebildeten Oxyds wurde durch die direkte Analyse und durch Messung des entstandenen Kohlenoxyds bestimmt. Das auf diese Weise bereitete Eisenoxydul ist schwarz, glänzend, von schönem krystallinischem Aussehen. Es wird vom Magneten angezogen, hält sich an der Luft unverändert, geht aber beim Erhitzen an der Luft in das Oxyd Fe_3O_4 über. Es zersetzt den Wasserstoff in der Hitze nach der Gleichung

$$3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2.$$

Es ist sehr leicht löslich in Salzsäure mit grüner Farbe, wenn die Luft dabei abgehalten wird, auch Salpetersäure löst es leicht, dagegen ist Schwefelsäure, selbst heisse, ohne Wirkung darauf.

Die Bereitung des Oxyduls gelingt am besten, wenn man eine grosse Eisenoberfläche dem Kohlensäurestrom aussetzt. Man bringt Bündel von sehr feinem spiralartig aufgerolltem Eisendraht in eine ziemlich weite Porzellanröhre und erhitzt diese zum lebhaften Rothglühen. Der Kohlensäurestrom muss ziemlich rasch sein. (Compt. rend. 74, 531.)

Ueber zwei neue Isomeren des Propylenbromid. Von E. Reboul. Unbekannt mit der Arbeit von Geromont (Ann. 158, 369., diese Zeitschr. N. F. 7, —0.), hat der Verf. denselben Versuch ausgeführt und Bromwasserstoffsäure auf Bromallyl einwirken lassen. In sehr concentrirter Lösung (gesättigt bei + 6°) vereinigt sich die Bromwasserstoffsäure leicht, selbst schon in der Kälte mit dem Bromallyl unter Bildung zweier isomerer Verbindungen $C_3H_6Br_2$, die durch fraktionirte Destillation getrennt werden können und von denen die eine, bei 143—145° siedende, gewöhnliches Propylenbromid, die andere, welche bei ungefähr 162° siedet, isomer damit ist. Die letztere Verbindung bildet sich nahezu allein, wenn man gasförmige Bromwasserstoffsäure in mit kaltem Wasser gekühlten Allylalkohol bis zur Sättigung einleitet. Durch Destillation lässt sie sich leicht rein abscheiden. Ihr Geruch ist viel weniger angenehm, als der des Propylenbromids, das specif. Gewicht nahezu dasselbe (1,93 bei 19°, das des Propylenbromids wurde bei derselben Temperatur = 1,94 gefunden). Mit alkoholischem Kali in verschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure wieder in Bromallyl über, welches seinerseits aber weiter in Allyläthyläther verwandelt wird.

Eine dritte gleich zusammengesetzte Verbindung erhält man mit der grössten Leichtigkeit durch direkte Vereinigung des Allylens mit Bromwasserstoff in der Kälte. Diese Reaktion liefert 2 Produkte, das erste, bei weitem vorherrschende, etwa 9/10 des Ganzen betragende ist eine sehr beständige Flüssigkeit, die constant bei 114° (corr.) unter 740 Millim. Druck siedet und die Zusammensetzung des *Zweifach-Bromwasserstoff-Allylens* $C_3H_6Br_2$ hat. Das zweite Produkt ist die Einfach-Bromwasserstoff-Verbindung C_3H_5Br. Sie siedet gegen 48° und ist *isomerisch* mit dem gebromten Propylen. (Compt. rend. 74, 613.)

Ueber Phosphorsulfobromid. Von A. Michaelis. Baudrimont (Compt. rend. I, 111, 517.), welcher das Phosphorsulfobromid (PBr_3S) zuerst dargestellt hat, giebt davon an, dass dasselbe eine „gelbe, sehr dichte Masse von ekelerregendem Geruch sei“, nach des Verf. Beobachtungen ist es aber vielleicht eine der schönsten Phosphorverbindungen. Es bildet gelbe Octaeder, die aus einer Lösung in Phosphorbromür leicht gut ausgebildet erhalten werden können, hat einen aromatisch stechenden, die Augen heftig reizenden Geruch und schmilzt bei 35° C. Ist es einmal geschmolzen, so bleibt es lange Zeit flüssig — in kleineren Mengen tagelang — erstarrt aber sofort, wenn es mit einem festen Körper berührt wird. Destilliren lässt sich das Phosphorsulfobromid nicht, indem es sich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung eines eigenthümlichen flüchtigen Produktes zersetzt, welches Verf. später beschreiben wird. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Phosphorbromür und -chlorür ist es leicht löslich, mit Wasser, selbst mit siedendem zersetzt es sich, aber nur äusserst langsam [1]) und zwar unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Phosphorsäure und phosphoriger Säure. Mit Ammoniak zersetzt es sich in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht unter Bildung derselben Produkte, die bei der Zersetzung mit Wasser entstehen, nur dass der Schwefel sich natürlich allmälig in dem gebildetem Schwefelammonium löst. Mit Phosphorsuperchlorid setzt es sich einfach um, indem Phosphorsulfochlorid und Phosphorsuperbromid entstehen: $5PBr_3S + 3PCl_5 = 5PCl_3S + 3PBr_5$. Will man Phosphorsulfobromid auf die von Baudrimont angegebene Weise, nämlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperbromid darstellen, so muss man, um dasselbe rein zu be-

---

1) Auch Phosphorsulfochlorid zersetzt sich ziemlich schwierig, mit Wasser wenigstens, vollständig, es ist dasselbe theilweise mit den Wasserdämpfen flüchtig.

kommen, das erhaltene Produkt wiederholt mit Wasser behandeln, um eingeschlossenes Phosphorsuperbromid zu entfernen, dann zwischen Fliesspapier abpressen und nun in Schwefelkohlenstoff lösen. Nachdem man dieser Lösung durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser völlig entzogen hat, erhält man durch Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs das Sulfobromid als krystallinische Masse.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 777.)

Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoff-Allylen. Von Reboul. Die am Schluss der vorstehenden Mittheilung erwähnten Verbindungen erhält man am leichtesten, wenn man Allylen über Quecksilber von sehr concentrirter wässriger Bromwasserstoffsäure absorbiren lässt. Die Schnelligkeit der Absorption hängt wesentlich von der Concentration der Säure ab. Die bei 114—115° siedende Verbindung $C_3H_6Br_2$ riecht viel weniger angenehm als das Propylenbromid und hat bei 10° das specif. Gewicht 1,875. Alkoholisches Kali verwandelt sie in C_3H_5Br, aber diese Zersetzung erfolgt schwieriger und weniger vollständig als beim Propylenbromid. Der Verf. glaubt, dass die Verbindung $C_3H_6Br_2$ nach der Formel $CH_3—CBr_2—CH_3$ constituirt und identisch mit Linnemann's Methylbromacetol sei. Die daraus mit alkoholischem Kali entstehende Verbindung C_3H_5Br hat das specif. Gewicht 1,39 bei 9° und siedet bei 48—49° unter 740 Millim. Druck. Mit Brom vereinigt sie sich zu einer unzersetzt bei 190° siedenden Verbindung $C_3.H_5Br_3$. Sie ist isomerisch aber nicht identisch mit dem gewöhnlichen gebromten Propylen. Die Verschiedenheit tritt besonders im Verhalten gegen concentrirte Bromwasserstoffsäure hervor. Die aus Allylen entstandene Verbindung wird davon bei 100° leicht und ohne gleichzeitige Bildung von Propylenbromür in die bei 114—115° siedende Verbindung $C_3H_6Br_2$ verwandelt; das gebromte Propylen dagegen verbindet sich viel langsamer mit Bromwasserstoff und liefert ein Gemenge von sehr viel Propylenbromid mit der bei 114—115° siedenden Verbindung.

Auch mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich das Allylen in der Kälte direkt, wiewohl langsamer, wenn die Säure in möglichst concentrirtem Zustande angewandt wird. Das Produkt besteht vorherrschend aus einem bei 69—70° siedendem, sehr wahrscheinlich mit dem Methylchloracetol identischen Chlorid $C_3H_6Cl_2$.

Das aus dem Methylbromacetol entstehende gebromte Propylen verhält sich gegen Bromwasserstoffsäure durchaus wie das Einfach-Bromwasserstoff-Allylen und geht in das bei 114—115° siedende Bromid über. Dasselbe ist der Fall bei dem gebromten Propylen, welches aus der Bromwasserstoff-Verbindung des gebromten Propylens mit alkoholischem Kali wieder erhalten wird.

(Compt. rend. 74, 669.)

Die Volumetrie oder chemische Maassanalyse. Von Dr. R. Rieth. Bonn, Max Cohen & Sohn, 1871.

Eine gedrängte aber vollständige Zusammenstellung der maassanalytischen Methoden, welche beim Gebrauch sich selbst loben, und jedem, der analytische Arbeiten auszuführen oder zu leiten hat, willkommen sein wird. Die Brauchbarkeit analytischer Methoden hängt wesentlich davon ab, ob bei ihrer Ausführung gewisse Vorsichtsmassregeln streng eingehalten, oder aber in flüchtiger Weise vernachlässigt werden. Es ist ein besonderes Verdienst des Verf.'s, dass er auf diese nothwendigen Kunstgriffe sorgfältig aufmerksam macht, dadurch den Anfänger an exactes Arbeiten gewöhnt, dem Geübteren, der nur durch mannigfaltiges Ausprobiren die Vorzüge oder Mängel einer Methode herausfinden kann, viel Zeit und Mühe erspart. — Die Ausstattung des Buches macht den Verlegern alle Ehre. L.



Neue Synthese des Diphenylketons.

Von M. Kollarits und V. Merz.

Die Condensationsverhältnisse der Ketone und Aldehyde für sich allein, der Phenole zusammen mit Aldehyden oder mehrbasichen Säuren legen nahe, dass auch in anderen Klassen organischer Körper derjenige Wasserstoff, welcher direkt und isolirt am Kohlenstoff steht, zumal wo secundäre Reaktionen resp. ergänzende Verwandtschaften hinzukommen, substitutionsfähig sein wird ähnlich wie der alkoholische oder Säurewasserstoff. Hierdurch waren Versuche angezeigt, um verschiedenartige organische Molekularreste, welche ihres Sauerstoffs ganz oder theilweise beraubt worden sind, substitutionsweise in andere Moleküle einzuführen.

Wir haben zunächst die Synthese des Diphenylketons aus Benzoesäure und Benzol versucht. Es wurden die beiden letzteren Körper zusammen mit Phosphorsäureanhydrid in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 180°—200° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten eine dunkle Flüssigkeit und darunter eine zusammengebackene schwarze Masse; sie öffneten sich ohne Druck. Proben der Flüssigkeit ergaben auf dem Wasserbade ein schwer flüchtiges wie Geranien riechendes Oel. Der feste Körper besteht vorwiegend aus Phosphorsäure; alkoholische Lauge hinterliess etwas organische dunkle feste Substanz.

Die ölige Flüssigkeit kam unter Nachspülen und Auskochen mit Ligroin in einen Cylinder; sie wurde, um allenfalls noch vorhandene Benzoesäure zu entfernen, mit Kalilauge ausgeschüttelt, dann abgehoben, filtrirt, auf dem Wasserbade von dem meisten Ligroin befreit und nun fraktionirt destillirt. Zuerst destillirte noch zurückgehaltenes Ligroin, gegen 300° folgte, gewöhnlich unter fast constantem Sieden, ein nur wenig gelbliches Oel, zurück blieb ein geringer, ungemein hoch siedender, wenn erkaltet, starrer Rückstand.

Das Oel hatte die Eigenschaften von noch nicht ganz reinem Diphenylketon; es erstarrte nach einiger Zeit von selbst in schönen Nadeln, augenblicklich durch ein Stäubchen Diphenylketon. Um die Substanz ganz rein zu haben, wurde sie in heissem Ligroin gelöst und durch Verdunstenlassen wieder abgeschieden. Hierbei entstehen ungemein schöne farblose lange oder auch kürzere dicke Prismen, welche abgewaschen und durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle waren von denen des Diphenylketons aus Calciumbenzoat nicht zu unterscheiden. Beide Substanzen rochen völlig übereinstimmend, schmolzen bei 48—49° und versiedeten bei constant 300°.

Die Elementaranalyse beseitigte jeden Zweifel über die Identität des Benzoesäure-Benzolproduktes mit Diphenylketon, $C_{13}H_{10}O$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff .	85,71	84,94	85,60
Wasserstoff .	5,49	5,33	5,61

Hiernach verhält sich das Benzol zur Benzoesäure, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, wie sonst ein Alkohol zu Säuren. Der Benzolwasserstoff wird wie alkoholischer Wasserstroff eliminirt.

$$C_6H_5H + C_6H_5.CO.OH = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

Ob nicht vielleicht zuerst Benzoesäureanhydrid entsteht und schon an und für sich wirkungsfähig ist, ist noch zu untersuchen. In jedem Falle bezeichnet die obige Gleichung das Verhältniss der Ingredienzen und Endprodukte.

Man nimmt bei der Darstellung des Diphenylketons recht zweckmässig auf 5 Th. Benzoesäure 6 Th. Benzol (Ueberschuss) und 8 Th. Phosphorsäureanhydrid, erhitzt übrigens 4—5 Stunden lang auf 180 bis 200°. Durch zugemischten Sand, um das Phosphorsäureanhydrid feiner zu vertheilen, wird die Ausbeute erklecklich gesteigert. Derart gaben 20 Grm. Benzoesäure mit 25 Grm. Benzol und 32 Grm. Phosphorsäureanhydrid an die 15 Grm. Diphenylketon; ausserdem wurden 1½ Grm. für Benzoesäure genommene Substanz zurückerhalten. — Ueberschüssiges Phosphorsäureanhydrid ist bei der Darstellung des Diphenylketons zu vermeiden, da dieses, zumal bei höherer Temperatur, weiter condensirt wird und schliesslich ganz verschwindet. Weitere Versuche stehen indessen noch aus.

Benzoesäure, für sich allein mit Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, blieb zwar nicht unverändert, lieferte jedoch kein Diphenylketon. Benzol blieb unverändert.

Versuche zur Erlangung von Methylphenylketon aus Essigsäure und Benzol unter dem Einfluss von Phosphorsäureanhydrid, ergaben zwar die Reaktionsfähigkeit auch dieses Gemisches, der gewünschte Körper war indessen noch nicht zu erhalten.

Die besprochenen Reaktionsverhältnisse lassen ein weites Feld der Synthese in Sicht treten. Da die Folgerungen übrigens auf der Hand liegen, so dürfte es überflüssig erscheinen, näher darauf einzutreten. Wir hoffen bald allgemeinere Resultate mittheilen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, 20. Mai 1872.

Darstellung von Orthoxylol aus flüssigem Bromtoluol.

Von Paul Jannasch und H. Hübner.

Als Ausgangspunkt zu dieser Untersuchung dienten etwas über 800 Grm. flüssiges Bromtoluol, das selbst nach stundenlangem Verweilen in sehr sorgfältig bereiteten Kältemischungen sowohl für sich als auch in alkoholischer Lösung nicht mehr die geringste Spur von

krystallisirter Verbindung ausschied. Der Alkohol wurde nun im Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Bromid anhaltend mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert, filtrirt und darauf mehrere Tage über Schwefelsäure gestellt. In dem abdestillirten Weingeist erzeugte Wasser einen reichlichen Niederschlag von Bromtoluol; es werden demnach beträchtliche Mengen desselben mit dem Alkoholdampf übergerissen und es ist nicht unwahrscheinlich, dass an der Verdampfung das krystallisirte Bromtoluol seiner ungemein grossen Neigung sich, ähnlich wie Campher, zu verflüchtigen, besonderen Antheil nimmt und so eine grössere Reinheit der flüssigen Verbindung erzielt wird.

Das noch einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur der Berührung mit Natrium überlassene, aber nicht die mindeste Einwirkung darauf zeigende flüssige Bromtoluol wurde destillirt. Die Temperatur stieg sehr rasch bis beinahe 179° (nur der untere Theil der Thermometersäule war im Dampf) und hielt sich ganz stetig bis 180°. Der von da ab im Kolben bleibende höher siedende Rückstand war nur gering. Die innerhalb des angegebenen Grades aufgefangene Flüssigkeitsmenge von 475 Grm. wurde zur Darstellung eines Dimethylbenzols mit Jodmethyl und Natrium verwandt. Die Methylirung ist stets in einer Lösung von chemisch reinem Benzol vorgenommen worden. Verarbeitet wurden im Ganzen 300 Grm. Bromtoluol in Antheilen zu 50 Grm. Die Umsetzung verlief bei Kühlung mit Wasser ruhig und stetig, leitete sich immer erst nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein und nahm durchschnittlich 2 Tage in Anspruch. Benzol ist nie überdestillirt.

Nachdem die Hauptmenge Benzol im Wasserbade und alle Kolben sodann freischwebend völlig abdestillirt waren, wurde das Gemenge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe der fraktionirten Destillation unterworfen. Toluol hatte sich vielleicht etwas rückgebildet (?), aber jedenfalls nur in höchst geringer Menge. Die Hauptmenge (52 Grm.) siedete schliesslich, ohne Natrium anzugreifen, stetig von 141—143° (der Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben), der Kohlenwasserstoff roch schwach und angenehm aromatisch und erstarrte nicht auch nach stundenlangem Verweilen in einer Kältemischung von — 22°. Ein noch zwei Grade unter dem Hauptsiedepunkte übergehender Antheil bestand aus 5 Grm. Flüssigkeit, die ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Oxydation des erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure. 15 Grm. Kohlenwasserstoff wurden in drei geräumigen Kolben mit einer mit dem zweifachen Volumen Wassers verdünnten Salpetersäure drei Tage im Kochen erhalten, die entstandene einbasische Säure mit Wasserdämpfen abdestillirt, an Natron gebunden und aus concentrirter Lösung mit Salzsäure wieder gefällt. Nach Amidirung des reichlichen Niederschlags mit Zinn und Salzsäure, wobei derselbe völlig zu einer öligen Flüssigkeit schmolz, gutem Auswaschen, Wiederaufnahme in Sodalösung und Fäl-

lung u. s. w., führte man die von der Nitrosäure befreite Masse (über 10 Grm.) durch Kochen mit Doppelspath in das Kalksalz über, um in der verschiedenen Löslichkeit der Kalksalze von wenig Para- und viel Orthotoluylsäure, deren Bildung hier zu vermuthen war, ein Mittel zur Trennung der Säuren [1]) zu gewinnen. Nach wiederholter Krystallisation gelang die Abscheidung des paratoluylsauren Kalkes [2]) trefflich. Eine genaue Wasserbestimmung ergab für dies Salz $3H_2O$. Grössere Schwierigkeiten dagegen verursacht allerdings die Reindarstellung des sehr löslichen orthotoluylsauren Salzes; allein der Umstand, dass das Salzgemenge wesentlich aus letzterem bestand, ermöglichte es doch, 5—6 nahezu reine Krystallisationen von orthotoluylsaurem Kalk aus der ursprünglichen wässrigen Lösung und ihren Mutterlaugen auszuscheiden. Der orthotoluylsaure Kalk bildet sich kreuzende Nadelbüschel von ziemlicher Härte, zuweilen tritt er in vereinzelteren sternförmig vereinten Prismen auf. Die Analyse des Salzes stimmte sehr genau mit der Formel $(C_6H_4(CH_3)COO)_2Ca + 2H_2O$ überein.

An reinen Säuren erhielt man fast 1 Grm. Paratoluylsäure [3]) (Schmelzpunkt 176°) und etwas über 2 Grm. Orthotoluylsäure (Schmelzpunkt 100°). Berücksichtigt man aber, wie viel leichter die nahezu ganze Menge einer schwerlöslichen Verbindung als die einer leichtlöslichen rein abgeschieden werden kann, ferner dass bei den eben angeführten Angaben der Mengenverhältnisse der Säuren, die durch das Waschen der Säuren gelöste Menge, welche nur bei der Orthosäure beträchtlich ist und auch die in den letzten Mutterlaugen enthaltene ebenfalls fast ausschliesslich aus Orthosäure bestehende Säure *nicht* berücksichtigt wurde, so muss man annehmen, dass in diesem Xylolgemisch mindestens 75 Proc. Orthoxylol vorhanden waren.

Die Orthosäure wurde zu ihrer völligen Reinigung noch einmal mit Doppelspathpulver gekocht, das erhaltene Kalksalz umkrystallisirt und wurden genaue Schmelzpunktbestimmungen mit den aus mehreren Krystallisationen ausgefällten Säuremengen ausgeführt. Der Schmelzpunkt lag meist genau bei 104—105°. Nur die aus einigen wenigen Krystallisationen abgeschiedene mit Wasser chlorfrei gewaschene und getrocknete Säure schmolz bei 102 und 103°, der Schmelzpunkt rückte aber nach

1) Eine aus Wasser umkrystallisirte Säureprobe zeigte einen ganz unbestimmten Schmelzpunkt von 120 bis 150°.

2) cf. Ramsay und Fittig, diese Zeitschr. N. F. 7, 584.

3) Man sieht hier noch einmal, wie schwer es ist, eine flüssige Verbindung von einer von ihr gelösten und mit ihr wenig verschieden siedenden Verbindung zu trennen. Auch Dmochowsky (Deut. chem. Ges. Berlin, 1872, 333.) konnte daher nur ein flüssiges Bromtoluol erhalten, *„das beim Oxydiren kaum Säure giebt"*, daher erhielt er aus demselben nicht nur eine Bromsulfoverbindung, obgleich aus dem mühsam durch Oxydation, durch Behandlung mit Natrium und durch häufige Destillation gereinigten flüssigen Bromtoluol nur *ein* Bromsulfotoluol entsteht. Vergl. diese Zeitschr. N. F. 7, 618.

ihrer Sublimation sogleich auf 104 hinauf. Auch die aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln auskrystallisirte Säure zeigte denselben Schmelzpunkt wie ihre vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampfte Mutterlauge. Diese Mutterlauge enthielt ziemlich viel Säure gelöst und setzte Nadeln ab, die etwas gewaschen bei 104—105° schmolzen.

Auch aus mit Alkohol vermischtem Wasser wurde nach dem Verfahren von Fittig und Ramsay eine Kalksalzkrystallisation umkrystallisirt. Die sehr zarten, seidenglänzenden Nadeln enthalten eine Säure, die bei 104° schmolz. Eine sehr genau stimmende Verbrennung bezeugte die Reinheit der Orthotoluylsäure.

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte wie beim Kochen giebt dies Dimethylbenzol nur flüssige Verbindungen. Nach wochenlangem Stehen derselben hatten sich vereinzelte Krystalle von den Oeltropfen abgeschieden. Ueber die Trinitroverbindung soll später berichtet werden. Neben dem Xylol bildet sich eine hochsiedende, nicht krystallisirende Verbindung, die ein Ditolyl zu sein scheint, während dasjenige Ditolyl, welches der eine von uns gelegentlich der Darstellung des krystallisirten Xylols erhielt, beinahe vollständig erstarrte.

Schliesslich sei hier bemerkt, dass es sehr schwer ist, aus dem Bromtoluol das Toluol zurückzubilden. Natriumamalgam und Wasser sind ohne Einfluss, nur Jodwasserstoff wirkt bei 350° ein. Es entsteht aber unter diesen Umständen nicht nur Toluol, sondern ein oder einige niedriger als Toluol siedende Kohlenwasserstoffe, die wohl durch Wasserstoffaufnahme aus dem Toluol entstehen, ferner scheidet sich stets Kohle ab und ein grosser Theil des Bromtoluols bleibt auch bei sehr langer Erhitzung unzersetzt. Es gelang daher nicht, auf diesem Weg aus einer grossen Menge Bromtoluol (über 100 Grm.) vollständig reines Toluol darzustellen, um seine sogenannten physikalischen Eigenschaften prüfen zu können. Wir behalten uns vor, ganz reine Kohlenwasserstoffe aus den Sulfotoluolen vermittelst der Toluylsäuren darzustellen.

Göttingen, im Mai 1872.

Ueber die Natur einiger Bromsalicylsäuren.

Von H. Hübner und C. Heinzerling.

Es wurden die Oxybrombenzoesäuren aus den beiden Bromnitrobenzoesäuren untersucht. — Die αBromoxybenzoesäure aus der αBromnitrobenzoesäure ist sehr schwer zu erhalten, da sie höchst leicht bei der Bildung zerlegt wird und man schwer reichliche Mengen von der αBromnitrosäure zur Verfügung hat, weil bekanntlich sehr viel weniger α als βBromnitrobenzoesäure bei ihrer Darstellung aus Brombenzoe-

säure gewonnen wird. — Die Säure wurde erhalten aus einer sehr verdünnten mit Salzsäure versetzten Lösung der αBromamidobenzoesäure und der nöthigen Menge von salpetrigsaurem Kali.

Die sehr lösliche Säure scheidet sich aus der bei 100° eingedampften Lösung in kleinen Nadeln ab, die umkrystallisirt bei 219 bis 220° schmelzen, auch nach der Verflüchtigung durch Papier. Eisenchlorid färbt die verdünnte Säurelösung dunkel rothblau. Die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure giebt mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, dessen Bleibestimmung zur Formel $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Pb$ führte.

Die *βBromoxybenzoesäure* ist leichter zu erhalten. Sie wurde aus der βBromamidobenzoesäure in derselben Art wie die αSäure dargestellt. Wird die Stickstoffentwicklung in der verdünnten erwärmten Lösung schwächer und beginnt sich diese gelb zu färben, so lässt man schnell erkalten. Die βBromoxybenzoesäure scheidet sich dann in langen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 164—165°. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid rothblau gefärbt. Mit Wasserdämpfen ist sie wenig flüchtig. Die Alkalisalze der Säure sind sehr löslich.

Das *Bariumsalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Ba$, bildet farblose Nadeln. Eine Wasserbestimmung konnte vorläufig nicht ausgeführt werden.

Das *Bleisalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Pb$, fällt aus ziemlich gesättigten Lösungen des Bariumsalzes durch gesättigte Lösungen von essigsaurem Blei. Das Salz bildet eine weisse, wasserfreie Masse, die in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist. Ein in Nadeln krystallisirendes *basisches Bleisalz*, $C_6H_3Br\begin{matrix}COO\\O\end{matrix}\Big\}Pb$ scheidet sich aus verdünnten Lösungen vom Bariumsalz und essigsaurem Blei beim Eindampfen ab.

Das *Silbersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Ag$, bildet einen weissen in Wasser unlöslichen Niederschlag, der aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber entsteht.

Das *Kupfersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Cu$, krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Tafeln aus, dagegen fällt eine gesättigte Lösung von essigsaurem Kupfer aus dem Barium- oder Ammoniumsalz der βBromoxybenzoesäure einen gelbgrünen Niederschlag. Bis jetzt ist dieser Niederschlag nur analysirt worden.

Diese βBromoxybenzoesäure ist wohl unzweifelhaft identisch mit der von Henry aus der Salicylsäure und Bromphosphor dargestellten Bromsalicylsäure, wie dies aus dem gemeinsamen Schmelzpunkt folgt.

Da es uns unzweifelhaft schien, dass freies Brom ebenso wie Bromphosphor auf die Salicylsäure wirken wird, so haben wir zur Vergleichung die unter diesen Umständen entstehende und so gut wie gar nicht bekannte Säure untersucht.

Zur Gewinnung der Bromsalicylsäure wurde die fein geriebene Salicylsäure in viel Schwefelkohlenstoff eingetragen, in welchem etwas mehr als die nöthige Menge Brom aufgelöst war. Nach 3—4 Stunden ist ein Atom Brom in der Kälte für Wasserstoff aufgenommen. Nach

dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und dem Umkrystallisiren der Säure aus kochendem Wasser erhält man sie in zolllangen derben Nadeln rein. Sie zeigt den Schmelzpunkt von 164—165°.

Die Bereitungsweise ist sehr einfach und erlaubt die Säure in beliebig grosser Menge rein darzustellen. Es ist dies nicht unwichtig, da diese Säure wegen ihrer Bildung aus der genau gekannten βBromnitrobenzoesäure zu beachtenswerthen theoretischen Untersuchungen z. B. über Phenolabkömmlige benutzt werden kann. Der eine von uns wird hierauf bei der Besprechung theilweise schon veröffentlichter Versuche über Nitrophenole [1]) und deren Fortsetzung zurückkommen.

Das *Bariumsalz,* $(C_6H_3.Br.OH.COO)_2Ba + 3H_2O$, dieser Bromsalicylsäure bildet farblose, glänzende, leichtlösliche Nadeln.

Das *Bleisalz* bildet einen weissen Niederschlag. Aus der Mutterlauge desselben setzen sich beim Eindampfen Krystallnadeln ab.

Das *Kupfersalz*, $(C_6H_3Br.OH.COO)_2Cu$, ist ein grüngelber Niederschlag.

Der Umstand, dass die Bromorthooxybenzoesäure aus der βBromnitrobenzoesäure gleich der aus Brom und Orthooxybenzoesäure ist, lehrt aber, da in der Benzoesäure durch die negativen Grundstoffe und Gruppen (Br, NO_2) zunächst die Meta- (1 : 3) und dann die Ortho- (1 : 2) Stelle ersetzt wird, dass, wenn die Meta-Stelle ersetzt ist, die Orthostelle besetzt wird und umgekehrt, also der Wasserstoff dieser Stellen am leichtesten vertreten wird durch das Brom oder Chlor wie durch die Nitrogruppe.

Dies war früher an der Orthochlormetanitro- (H. und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. 147, 258.) und der Metabromorthonitro-Benzoesäure (H. und Petermann, Ann. Chem. Pharm. 149, 130.) nachgewiesen worden, hier folgt dasselbe für die schwach negative Gruppe OH aus diesen Bildungen der Orthooxymetabrombenzoesäuren.

Endlich seien hier einige bisher noch nicht untersuchte Salze der αBromamidobenzoesäure aufgeführt.

Das *Silbersalz*, $(C_6H_3Br.NH_2.COO)_2Ag$, entsteht aus dem Ammonsalz mit salpetersaurem Silber und krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, nicht leicht löslichen Nadeln.

Das *Bleisalz,* $(C_6H_3Br.NH_2.COO)_2Pb$, bildet einen weissen Niederschlag, der in kaltem und warmem Wasser unlöslich ist.

Göttingen, 4. Juni 1872.

---

1) In der Abhandlung Seite 523 dieses Bandes müssen für die Bleisalze folgende Formeln gesetzt werden: $\alpha C_6H_3(NO_2)_2OPb\,OH + 2H_2O$ und $\beta(C_6H_3(NO_2)_2O)_2Pb_2O$.

Ueber das Atomgewicht der Fumar- und Malein-Säure.

Von H. Hübner und G. Schreiber.

Einen der bemerkenswerthesten Fälle von Isomerie bietet die Fumar- und Maleïnsäure. Diese beiden einfach zusammengesetzten Säuren könnten die verschiedenen Arten der Aethylendicarboxyle darstellen.

Nimmt man zunächst an, das Aethylen sei $\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array}$, so würden diesen Säuren folgende Formeln zukommen: $\begin{array}{c} CH.COOH \\ \| \\ CH.COOH \end{array}$ und $\begin{array}{l} C(COOH)_2 \\ \| \\ CH_2. \end{array}$

Dieser einfachen Annahme steht aber der Umstand entgegen, dass sowohl Kekulé wie Limpricht (diese Zeitschr. 1869, 600.) und andere Chemiker bei Anlagerung von Wasserstoff an diese sehr verschiedenen Säuren stets nur eine der zu erwartenden wasserstoffreichsten Säuren, nämlich die gewöhnliche Bernsteinsäure erhalten haben und nicht, wie man nach den angeführten Formeln meinen sollte, aus der einen Säure die Isobernsteinsäure.

Schliesst man ferner den höchst seltenen Fall aus, dass bei niederen Wärmegraden und unter der wenig heftigen Wirkung des sich entwickelnden Wasserstoffs aus Natriumamalgam und Wasser eine Umlagerung der Bestandtheile einer dieser Säuren eingetreten sei, so kann der in den angeführten Formeln ausgedrückte Unterschied nicht die Isomerie bedingen.

Man wird daher zunächst zu folgenden zwei Annahmen genöthigt werden.

Entweder liegt hier gar keine Isomerie, sondern eine Polymerie vor, d. h. die beiden Säuren haben nicht das gleiche Atomgewicht. Die eine Säure könnte z. B. folgende Zusammensetzung haben:

$$\begin{array}{l} CH_2\,COO\,H \\ | \\ C\,COO\,H \\ \| \\ C\,COO\,H \\ | \\ CH_2\,COO\,H. \end{array}$$

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Atomgewicht von zwei leicht und sicher rein zu erhaltenden Abkömmlingen der Fumar- und Maleinsäure nach dem vorzüglichen Verfahren von Hofmann bestimmt.

Das aus Chloroform gut krystallisirende Maleïnsäureanhydrid und der mit wenig Mühe zu reinigende Fumarsäureäther wurden zu dieser

Untersuchung ausgewählt, da die Fumarsäure kein Anhydrid bildet, also keine Umlagerung desselben zu fürchten ist und dieses Anhydrid sowohl wie der Fumarsäureäther unzersetzt verdampft werden können.

Dass der untersuchte Aether wirklich Fumarsäureäther war, ging, neben der Analyse, daraus hervor, dass er mit alkoholischer Kalilösung behandelt, unter schwacher Selbsterwärmung in ein Kalisalz überging, dessen in Nadeln krystallisirende Säure an dem Umstand, dass sie bei 220° noch nicht schmolz, leicht als Fumarsäure erkannt wurde.

Das Maleinsäureanhydrid wurde bei der Dampfdichtebestimmung nicht verändert, da dasselbe aus dem Dampfdichterohr herausgenommen noch den ursprünglichen Schmelzpunkt zeigte.

Ferner bildeten die beiden Verbindungen normale Dämpfe, da dieselben bei der Abkühlung verdichtet wurden.

Atomgewicht des Fumarsäureäthers (Siedep. 215—216° [1])

Berechnet	Gefunden (im Anilindampf)
172	170,4; 171,3

Atomgewicht des Maleïnsäureanhydrids (Schmp. 56—57°)

Berechnet	Gefunden (im Anilindampf)
98	94; 98,26.

Diese Dampfdichtebestimmungen zeigen deutlich, dass die Fumar- und Maleinsäure gleiche Atomgewichte haben.

Nach dieser Untersuchung bleibt als Grund der Isomerie dieser Säuren nur der Umstand übrig, dass die eine derselben eine sogenannte ungesättigte Verbindung sei:

```
—CH.COOH        CH.COOH
 |        und   ||
—CH.COOH        CH.COOH.
```

Kekulé (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 111.) hat bereits früher diese Anschauung, welche bekanntlich zuerst von Rochleder (diese Zeitschrift 1864, 257.) in die Wissenschaft eingeführt wurde, auf diese Säuren angewendet. In neuerer Zeit hat man aber diese Auffassung fallen lassen, nur für wenige Verbindungen, wie CO und NO bleibt sie unentbehrlich, für die übrigen wasserstoffarmen Kohlenstoffverbindungen verwirft man dagegen diesen Begriff vollständig; so geschieht dies z. B. von Kekulé in seiner Abhandlung „Ueber eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure" (Deut. chem. Ges. Berlin. 1869, 329.). Natürlich schliessen sich dieser sehr verbreiteten Ansicht nicht alle Chemiker an, kürzlich ist besonders Carstanjen (Journ. f. pr. Chem. 1871, 419.) entschieden für das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffe eingetreten.

Das Auftreten von ungesättigten Verbindungen würde die Untersuchung der wasserstoffarmen Verbindungen sehr erschweren, man

1) Nach Henry (Deut. chem Ges. Berlin, 1870, 707.) soll der Fumarsäureäther bei 225° sieden, es beruht dieser Unterschied wohl auf Thermometerverschiedenheiten.

müsste Erkennungsmittel für die ersteren auffinden. Zu darauf hinzielenden Versuchen würden sich die hier besprochenen Säuren besonders eignen, da sie sehr gleichartig gebaut sind. Vielleicht zeigt die eine Säure gegen die andere grössere Neigung Bestandtheile aufzunehmen, z. B. schwachsaure Gruppen wie CN.

Ehe wir aber eine ungesätttigte Verbindung hier als nachgewiesen ansehen, wollen wir das Verhalten der angeführten Abkömmlinge der Fumar- und Maleïnsäure gegen Wasserstoff noch einmal prüfen, da uns die Bildung der zwei Bibrombernsteinsäuren zweifelhaft macht.

Bis jetzt haben wir gefunden, dass der Fumarsäureäther mit Natriumamalgam und wässrigem Alkohol behandelt, eine Säure liefert, die dreimal umkrystallisirt bei 185—186° schmilzt, während reine Bernsteinsäure, mit demselben Thermometer untersucht, bei 182—183° schmolz. Wir legen vorläufig auf diesen kleinen unverrückbaren Schmelzpunktsunterschied kein Gewicht. [1]

Endlich versuchten wir zur Vergleichung mit der Fumar- oder Maleïnsäure eine isomere Aepfelsäure und aus dieser eine vielleicht der Fumar- oder Maleïnsäure gleiche Säure zu bilden, indem wir folgende Versuche ausführten.

Man weiss, dass die Vereinigung von zwei sauren oder basichen Bestandtheilen mit einem Kohlenstoffatom durch die gewöhnlichen Vertretungen häufig nicht ausführbar ist, wir suchten daher die Verbindbarkeit der Aldehyde und zwar zunächst der gechlorten Aldehyde in diesem Sinne auszubeuten. Aehnlich wie diese sich leicht mit Wasser oder Alkohol, oder, wie neuerdings gezeigt worden ist, mit Blausäure (Deut. chem. Ges. Berlin, 1872, C. Bischoff 86; Bischoff und Pinner 113 u. 208; Hagemann 151.) verbinden, so suchten wir die Aldehyde mit Cyangas zu vereinigen. Zunächst wurde Chloral mit Cyangas gesättigt und diese Mischung in zugeschmolzenen Röhren hoch erhitzt, um so zum Cyanid $CCl_3.CHO.(CN)_2$ und der Säure $CH_3.C.OH.(COOH)_2$ zu gelangen, es trat aber keine Verbindung zwischen Cyan und Chloral ein.

Darauf wurde Chloral mit Cyanmethyl erhitzt, man hoffte $CCl_3.C.OH.CN.CH_3$ zu erhalten, aus dem durch Oxydation und Einwirkung von Wasserstoff $CH_3.C.OH.(COOH)_2$ gebildet werden konnte, aus dieser Aepfelsäure musste dann eine Fumar- oder Maleinsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C\ COOH)_2 \end{matrix}$ entstehen.

Der Versuch führte uns zu einer ganz anderen Verbindung, deren Zusammensetzung die unbeabsichtigte Mitwirkung von Wasser wahr-

---

1) Bei der leichten Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure durch Erwärmung ist es wohl nicht auffällig, dass nach Th. Swarts sowohl aus Bibrom, wie aus Isobibrombernsteinsäure stets Fumarsäure erhalten wird bei Behandlung dieser Säuren mit Jodkalium (und Kupfer?) und Erhitzung auf 150° (?), (Diese Zeitschrift 1868, 259.)



scheinlich macht. Es schieden sich sehr schöne in Wasser und Alkohol schwerlösliche, farblose Krystalle aus dem Gemisch von unverändertem Chloral und Cyanmethyl ab, die folgende noch genauer zu ermittelnde Zusammensetzung zeigten: $C_8H_{10}Cl_4N_4O$ etwa:

```
CH3         CH3
|           |
CH.NH2      CH.NH2
|           |
CCl2        CCl2
|           |
CH.NH2      CH.NH2
 \____  ____/
      O
```

Bei einer zweiten sehr hohen Erhitzung von Chloral und Cyanmethyl entstand eine andere, noch nicht untersuchte in Nadeln krystallisirende Verbindung.

Wir behalten uns die gründliche Untersuchung dieser Verhältnisse vor.

Göttingen, 3. Juli 1872.

Ueber ein neues Phosphoroxychlorid, das Pyrophosphorsäurechlorid. Von A. Geuther und A. Michaelis. Von den Chloriden der 3 Phosphorsäuren hat man bisher nur das der gewöhnlichen Phosphorsäure, das Phosphoroxychlorid $POCl_3$ gekannt, unbekannt ist das Chlorid der Metaphosphorsäure: PO_2Cl und war das der Pyrophosphorsäure: $P_2O_3Cl_4$. Es ist den Verf. gelungen, eine Verbindung von der Zusammensetzung des Letzten darzustellen, die sie als *Pyrophosphorsäurechlorid* bezeichnen wollen. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Salpetrig-Salpetersäureanhydrid (sog. Untersalpetersäure) oder Salpetrigsäureanhydrid auf Phosphortrichlorid. Um es darzustellen, verfährt man am Besten auf die Weise, dass man die Dämpfe von sog. Untersalpetersäure, welche man sich vorher durch Erhitzen von Bleinitrat flüssig dargestellt hat, langsam zu stark abegekühltem, überschüssigem Phosphortrichlorid treten lässt in der Art, dass man das Kölbchen, worin das flüssige Anhydrid sich befindet, in Wasser von 30° setzt, während der Cylinder mit dem Phosphortrichlorid durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben ist. Der Letztere ist durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, welcher das über dem Phosphortrichlorid endigende Zuleitungsrohr und ein Ableitungsrohr trägt. Auf 20 Grm. Untersalpetertäure wendet man 100 Grm. Phosphortrichlorid an. Die Einwirkung findet sofort statt, es entwickeln sich Gase, von denen ein Theil zu einer rothen Flüssigkeit condensirt werden kann, die sich wieder bei gewöhnlicher Temperaur in orangegelben Dampf verwandelt und mit wenig Wasser in Salzsäure und salpetrige Säure zersetzt wird, also NOCl ist, währerd ein anderer Theil nicht condensirbar ist und aus Stickstoff mit etwas Stickoxyd besteht. Das Phosphortrichlorid wird roth gefärbt, indem ein Theil des Salpetrigsäurechlorids bei ihm verbleibt, während sich gleichzeitig Phosphorsäureanhydrid ausscheidet. Nachdem alles Salpetrig-Salpetersäureanhydrid zudestillirt worden ist, wird der Cylinder aus der Kältemischung genommen und mit lauwarmem Wasser umgeben, um

das Salpetrigsäurechlorid abzudestilliren. Darauf wird sein Inhalt in einem Destillationsgefäss rektifizirt. Zuerst destillirt viel unverändertes PCl_3, darauf zwischen 105 und 110° eine gleichfalls beträchtliche Menge von $POCl_3$, während zuletzt der Siedepunkt rasch auf 200° steigt, von wo an bis 230° die neue Verbindung übergeht. Es ist zu empfehlen, sich erst durch wiederholte Darstellungen eine grössere Menge derselben zu bereiten, ehe man zu ihrer weiteren Reinigung durch Rectification schreitet. Aus 350 Grm. Phosphortrichlorid wurden durch so oft wiederholte Einwirkungen, bis Phosphortrichlorid nicht mehr vorhanden war, erhalten: 232 Grm. gewöhnliches Phosphoroxychlorid und nur 40 Grm., d. i. 11,4 Proc. Pyrophosphorsäurechlorid.

Man kann, wie oben erwähnt, auch an Stelle des Salpetrig-Salpetersäureanhydrids die getrockneten Dämpfe des Salpetrigsäureanhydrids anwenden, wie man sie mit Kohlensäure gemischt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke erhält. Man wendet dann am Besten auf 100 Grm. Phosphortrichlorid: 30 Grm. Stärke und 180 Grm. Salpetersäure an, rectificirt dann das Produkt und leitet zu dem unter 100° siedendem die dem angegebenen Verhältniss entsprechende Menge neuer Dämpfe. Auf diese Weise wurden aus 200 Grm. Phosphortrichlorid 20 Grm. des Pyrophosphorsäurechlorids, also nur 10 Proc. erhalten, verhältnissmässig auch weniger $POCl_3$, dagegen mehr P_2O_5. Da die Einwirkung hierbei nicht so lebhaft ist, offenbar weil das Salpetrigsäureanhydrid mit Kohlensäureanhydrid verdünnt ist, so braucht man nur mit kaltem Wasser zu kühlen. Das auf eine dieser Weisen dargestellte hochsiedende Produkt destillirt bei der Rectification zwischen 210 und 215° über, hat die Zusammensetzung: $P_2O_3Cl_4$ und kann also als das Chlorid der Pyrophosphorsäure angesehen werden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche sich nicht völlig unzersetzt destilliren lässt, indem dabei stets ein Theil in gewöhnliches Phosphoroxychlorid und in Phosphorsäureanhydrid zerfällt nach der Gleichung: $3P_2O_3Cl_4 = 4POCl_3 + P_2O_5$. Die Dämpfe desselben rauchen an der Luft wie die von Schwefelsäureanhydrid und verkohlen den Kork. Sein specif. Gew. ist 1,58 bei + 7°. Unter den Umständen, unter welchen gewöhnliches Phosphoroxychlorid krystallisirt (siehe die folgende Mittheilung), bleibt es flüssig. Mit Wasser zersetzt es sich sofort unter Wärmeentwicklung, ohne vorher darin tropfenförmig unterzusinken, wie es das gewöhnliche Phosphoroxychlorid thut. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte sind Salzsäure und *gewöhnliche* Phosphorsäure. Letztere kann in reicher Menge sofort nach der Zersetzung, auch wenn dabei jede Erwärmung durch Abkühlen und langsamem Zusatz des Chlorids zu viel Wasser vermieden worden ist, durch Argentinitrat und Magnesiumlösung nachgewiesen werden. Die Formel dieses neuen Phosphoroxychlorids ist: $(POCl_2)_2O$. Dies beweisen die Produkte, welche entstehen, wenn an Stelle dieses 1 Atoms Sauerstoff monovalente Elemente oder Gruppen treten, wie es bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid und Alkohol auf dasselbe geschieht. In ersterem Falle entsteht nämlich nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid nach der Gleichung: $P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 3POCl_3$, im anderen Falle Phosphoroxybromid und Phosphoroxybromchlorid nach der Gleichung: $P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POBrCl_2 + POBr_3$ und in letztem Falle Aethylphosphorsäurechlorid, von dem ein Theil durch gleichzeitig mitentstehendes Wasser sofort in Aetherphosphorsäure und Salzsäure zerfällt: $2P_2O_3Cl_4 + 4C_2H_6O = 4PO.OC_2H_5.Cl_2 + 2OH_2$; $PO.OC_2H_5.Cl_2 + 2OH_2 = PO.OC_2H_5(OH)_2 + 2ClH$. Wenn also an Stelle des den Zusammenhang bedingenden 1 Atoms Sauerstoff 2 Atome monovalenter Elemente oder Gruppen treten, so zerfällt die Verbindung und liefert nur Abkömmlinge der gewöhnlichen Phosphorsäure. Das nämliche ist auch der Fall, wenn Wasser darauf einwirkt, wobei, wie oben bemerkt, sofort grosse Mengen von gewöhnlicher Phosphorsäure nachzuweisen sind und wie es scheint, gar keine Pyrophosphorsäure gebildet wird. Man kann dies in der leichten Veränderlichkeit einer wässrigen Pyrophosphorsäurelösung begründet finden, wenn überhaupt dieser letzteren Säure nicht eine

andere Constitution zukommt, als sie durch die Formel $(PO(OH)_2)_2O$ ausgedrückt wird. Eine solch andere, weniger symetrische Constitution wird durch die Formel $P(OH)_3.O_2.PO.OH$ wiedergegeben. Die Darstellung eines dem Pyrophosphorsäurechlorid analogen Bromids durch Einwirkung von N_2O_4 oder N_2O_3 auf PBr_3 gelang nicht, es enstanden nur gewöhnliches Phosphoroxybromid und Phosphorsäureanhydrid.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 766.)

Ueber die Krystallisationsfähigkeit des gewöhnlichen Phosphoroxychlorids und des Phosphoroxybromchlorids. Von A. Geuther und A. Michaelis. Einige Versuche, das Pyrophosphorsäurechlorid auf noch andere Weisen darzustellen, als es im Vorigen angegeben, haben, wenngleich sie nicht das gewünschte Resultat ergaben, doch einige neue Eigenschaften des Phosphoroxychlorids kennen gelehrt. Das Pyrophosphorsäurechlorid konnte auch aus Phosphorsuperchlorid und Phosphorsäureanhydrid entstehen, nach der Gleichung $3P_2O_5 + 4PCl_5 = 5P_2O_3Cl_4$. Verf. haben diese beiden Körper in dem geforderten Verhältniss in Röhren eingeschlossen auf einander einwirken lassen, bei gelinder Wärme sowohl als bei Winterkälte, aber nur gewöhnliches Phosphoroxychlorid neben übrig gebliebenem Phosphorsäureanhydrird erhalten. Bei Winterkälte verläuft die Reaktion viel langsamer und ist erst nach Verlauf mehrerer Tage vollendet. Als darnach das Rohr einer Kälte von 12—15° weiter ausgesetzt blieb, hatten sich in demselben grosse, farblose Krystallblätter gebildet, die wenig unter 0° schmolzen und beim längeren Liegen in niederer Temperatur wieder erschienen, ja in welche schliesslich die ganze Flüssigkeit sich verwandelte. Diese Krystalle sind nichts anderes als gewöhnliches Phosphoroxychlorid. Bei einem anderen Versuch wurden solche Krystalle gleichfalls beobachtet: als Verf. nämlich Salpetrigsäureanhydrid auf stark abgekühlten Phosphoroxychlorid einwirken liessen, um zu sehen, ob sich die Gleichung: $2POCl_3 + N_2O_3 = P_2O_3Cl_4 + 2NOCl$ realisiren lasse, fand keine oder nur sehr geringe Einwirkung statt, aber das Phosphoroxychlorid war, noch ehe die rothen Dämpfe dazu traten, vollständig in eine weisse Krystallmasse verwandelt. Direkte Versuche ergaben folgendes: kühlt man reines Phosphoroxychlorid einige Zeit auf —10° ab, so bleibt es noch flüssig, meist auch noch, wenn es umgeschüttelt wird, berührt man aber mittels eines spitzen Glasstabes innerhalb der Flüssigkeit die Gefässwand, so erstarrt es sofort krystallinisch. Die langen farblosen, blättrigen oder nadelförmigen Krystalle schmelzen erst bei — 1°,5 wieder. Sie sind unter dieser Temperatur sehr beständig und können längere Zeit auf Eis liegen, ohne sich zu zersetzen, ja selbst mit der —10° kalten Kochsalzlösung der Kältemischung zusammengebracht, verschwinden sie erst nach längerer Zeit. Ein kleiner Krystall davon vermag eine auf nur — 2° abgekühlte grössere Menge flüssigen Oxychlorids leicht völlig zum Erstarren zu bringen. Nach diesen Erfahrungen über das Phosphoroxychlorid war es sehr wahrscheinlich, dass auch das Phosphoroxybromchlorid $POBrCl_2$, welches bis jetzt auch nur im flüssigen Zustande bekannt war, krystallisiren würde, da ja auch das Phosphoroxybromid aus erst bei + 46° schmelzenden Krystallen besteht. Der Versuch hat dies bestätigt. Die beim Abkühlen unter 0° erhaltenen grossen, farblosen, blättrigen Krystalle dieser Verbindung wurden erst bei + 11° wieder flüssig. Es sieht so aus, als ob das gewöhnliche Phosphoroxychlorid, das Phosphoroxybromchlorid und das Phosphoroxybromid isomorph wären.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 769.)

Bromwasser als Reagens auf Phenol und verwandte Körper. Von H. Landolt. Bei der Untersuchung eines Brunnenwassers, welches durch Ammoniakwasser einer nahegelegenen Gasfabrik verunreinigt sein konnte, kam Verf. in den Fall auf sehr kleine Mengen von Phenol prüfen zu müssen. Die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid ist wenig empfindlich und auch nicht zuverlässig, da sie durch die Gegenwart geringer Mengen freier Säure, sowie mehrer neutraler Salze, wie schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron u. s. w. verhindert wird. Noch weniger bietet die Fichtenspanreaktion ein sicheres Kennzeichen, und endlich hat auch der Geruch des Phenols von einer gewissen Verdünnung an seine Grenze. Ein den Anforderungen vollständig entsprechendes Reagens fand Verf. in dem Bromwasser, welches im Ueberschuss zu einer verdünnten wässrigen Phenollösung zugefügt, sogleich einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Bei ungenügendem Zusatz von Bromwasser verschwindet anfangs die Fällung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Tribromphenols ist die Reaktion ungemein empfindlich. Versuche mit titrirten Lösungen von reinem, krystallisirtem Phenol haben ergeben, dass, wenn im Liter 0,0229 Grm. oder 1 Th. Phenol auf 43700 Th. Wasser enthalten sind, mit Bromwasser noch eine sehr deutliche Trübung entsteht. Bei einem Gehalt von 0,0183 Grm. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 54600 Th. Wasser entsteht keine Fällung mehr, dagegen zeigt sich nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag. Ein solcher trat auch noch bei einer Lösung ein, welche 0,0175 Grm. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 57100 Th. Wasser enthielt. Die äusserste Grenze für die Eisenchloridreaktion liegt bei einem Gehalt von 0,476 Grm. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 2100 Th. Wasser. Man sieht aber bei dieser Verdünnung die blauviolette Farbe nur bei der Betrachtung dicker Schichten. Empfindlicher ist der Geruch des Phenols. Derselbe konnte eben noch wahrgenommen werden, wenn in 1 Liter Flüssigkeit 0,357 Grm. oder 1 Th. auf 2800 Th. Wasser vorkamen. Bei der doppelten Verdünnung war aller Geruch verschwunden, dagegen gab Bromwasser noch eine sehr starke Fällung. Durch die kürzlich von Lex (Deut. chem. Ges. Berlin. 1870, 457.) angegebene Phenolreaktion liess sich endlich eine bemerkbare Färbung noch bei einer Lösung erhalten, welche 0,143 Grm. Phenol im Liter oder 1 Th. auf 7000 Th. Wasser enthielt. Dass der durch Bromwasser in einer Phenollösung entstehende Niederschlag Tribromphenol ist, geht aus folgenden Versuchen hervor: *a*) 0,3573 Grm. krystallisirten Phenols gaben nach dem Fällen mit überschüssigem Brom, Sammeln des Niederschlages auf einem gewogenen Filter und Trocknen unter dem Exsiccator 1,241 Grm. Bromverbindung. *b*) 0,7146 Grm. Phenol gaben 2,494 Grm. Niederschlag. Hiernach liefert 1 Mol. Phenol $C_6H_6O = 94$ nach Versuch *a*) 326,5, nach Versuch *b*) 328,1 Bromverbindung. Das Mol.-Gew. des Tribromphenols $C_6H_3Br_3O$ ist $= 331$. Hieraus zeigt sich zugleich, dass das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Phenols benutzt werden kann. Schwache Niederschläge von Tribromphenol lösen sich in Kali, Natron und Ammoniak, und werden durch Zusatz von Salzsäure nicht wieder ausgefällt. Ebenso verschwinden sie bei direktem Zusatz von Salzsäure; hat man daher stark saure Flüssigkeiten zu prüfen, so müssen sie vorher annähernd neutralisirt werden. Stärkere Niederschläge lösen sich in Alkalien gewöhnlich nicht ganz klar, und bei Zusatz von Säure erfolgt wieder Fällung. Das sicherste Mittel um zu erkennen, ob ein durch Bromwasser erhaltener Niederschlag von Phenol herrührt, besteht darin, dass man denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einem Reagensrohr mit etwas Natriumamalgam und Wasser schwach erwärmt und schüttelt. Wird dann die Flüssigkeit in ein Schälchen abgegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so tritt der charakteristische Geruch des freien Phenols auf, und zugleich scheidet sich dasselbe in öligen Tröpfchen ab. Sind höchst geringe Spuren von Phenol nachzuweisen, z. B. in einem Brunnenwasser, welches auf eine schwache Beimengung von Gaswasser zu prüfen

ist, so wird eine grössere Menge Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen und die zuerst übergehenden Portionen mit Bromwasser versetzt. Zur Probe wurden zu 20 Litern reinen Wassers 50 CC. Gaswasser gefügt, die Flüssigkeit in einer Zinnretorte auf 100° erwärmt, und dann ein langsamer Strom von Dampf eingeleitet. In den abgeblasenen ersten Portionen Destillats gab Bromwasser einen starken Niederschlag. Die Reaktion lässt sich weiter benutzen um im Harne Phenol nachzuweisen, dessen Vorkommen neulich Lieben (Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 240.) wieder dargethan hat. Versetzt man Menschenharn direkt mit überschüssigem Bromwasser, so entsteht sofort eine Trübung, und nach mehrstündigem Stehen sammelt sich am Boden des Gefässes ein bräunlicher flockiger Niederschlag. Wird derselbe auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, und der Behandlung von Natriumamalgam unterworfen, so tritt der Geruch nach Phenol auf das unzweifelhafteste auf. 500 CC. Harn genügen, um eine hinreichende Menge Niederschlag zu erhalten. Es giebt gewisse Körper, welche zu Verwechslungen mit Phenol Veranlassung geben könnten. So ist von Hlasiwetz und Barth (Ann. Chem. Pharm. 134, 276.) nachgewiesen worden, dass die wässrige Lösung der Paraoxybenzoesäure mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol erzeugt. Die damit isomere Salicylsäure giebt zwar mit Bromwasser eine Fällung von Dibromsalicylsäure, aber beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam tritt, wie Verf. bemerkte, ebenfalls der Geruch nach Phenol auf. Wie endlich die Oxybenzoesäure sich bei dieser Reaktion verhält, hat Verf. noch nicht prüfen können. Ferner geben Kresol, Thymol und Guajacol, sowie wahrscheinlich noch andere zur Phenolgruppe gehörige Körper Fällungen, welche sich zum Theil dem Tribromphenol ähnlich verhalten. Hat man Grund, diese letzteren Stoffe in der zu prüfenden Masse zu vermuthen, so würde eine weitere Untersuchung, resp. Brombestimmung des Niederschlages erforderlich sein. Das Bromwasser giebt endlich noch mit einer Anzahl anderer Körper Fällungen, die aber durch die Behandlung mit Natriumamalgam sich sämmtlich sehr leicht vom Phenol unterscheiden lassen. So wird namentlich Anilin auch aus ganz verdünnten Flüssigkeiten in Form eines fleischrothen Niederschlages von Tribromanilin gefällt. Die Grenze der Verdünnung, bei welcher noch eine Trübung durch Bromwasser bemerkbar ist, liegt bei einem Gehalt von 0,0145 Grm. Anilin im Liter oder 1 Th. auf 69000 Th. Wasser. Die bekannte Reaktion mit Chlorkalklösung ist viel weniger empfindlich, die Färbung lässt sich kaum mehr beobachten, wenn im Liter 0,0386 Grm. oder 1 Th. Anilin auf 25900 Th. Wasser vorhanden sind. Der Niederschlag ist in Salzsäure löslich, in verdünnter Schwefelsäure sowie in Natronlauge dagegen nicht. Beim Stehen, rascher durch Erwärmen, färbt er sich nach und nach dunkelroth. In einer wässrigen Toluidinlösung entsteht durch Bromwasser ein anfangs gelblicher, später röthlich werdender Niederschlag, der in Salzsäure sich löst, in verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge dagegen unlöslich ist. Die Fällung erfolgt noch sichtbar bei einem Gehalt von 0,155 Grm. Toluidin im Liter oder 1 Th. auf 6450 Th. Wasser. Es ist also die Reaktion viel weniger empfindlich als diejenige auf Anilin. Man erhält ferner bei einer Anzahl von Alkaloiden mit Bromwasser Fällungen, ähnlich wie solche auch bekanntlich durch Jodtinktur entstehen. So treten in nicht zu verdünnten Lösungen der Salze von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Strychnin und Narcotin gelbe oder orangefarbene Niederschläge auf, welche in Salzsäure löslich, in Kali und Ammoniak unlöslich sind. Dieselben sind wahrscheinlich Additionsprodukte. Eine wässrige Nicotinlösung giebt auch bei starker Verdünnung einen orangerothen Niederschlag. Beim Stehen sondern sich gelbe ölige Tropfen ab, welche beim Kochen mit Wasser verschwinden. Die rückständige Flüssigkeit wird durch Bromwasser von Neuem gefällt. Von Verbindungen, deren Verhalten gegen Bromwasser noch geprüft wurde, und von welchen es sich gezeigt hat, dass sie in verdünnter wässriger Lösung *keinen* Niederschlag damit geben, führt Verf.

schliesslich folgende an: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Gallussäure, Pikrinsäure, Bittermandelöl, Amygdalin, Cumarin, Hippursäure, Coffein, Brucin. Morphine giebt anfangs einen weissen Niederschlag, der aber bald wieder verschwindet. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 770.)

Noch ein Wort über den „Vorlauf". Von G. Krämer und A. Pinner. Die Verf. bestätigen die von Kekulé angezweifelten Angaben 1) dass im Vorlauf Acetal vorkommt und führen an, dass Aldehyd und Alkohol auch bei gewöhnlicher Wärme nach und nach Acetal bilden; 2) dass der Alkohol sich auf dem Kohlenfilter oxydirt. Endlich führen die Verf. folgende Beobachtungen an. Der Metaldehyd der Aethylreihe entspricht bekanntlich vollkommen dem bis jetzt einzig bekannten Aldehyd der Methylreihe. Wie dieser ist er bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird in den Gaszustand übergeführt monomolekular und wird beim Abkühlen nur zum Theil wieder fest. Der Methylmetaldehyd giebt mit Ammoniak eine eigenthümliche Verbindung $C_6H_{12}N_4$, welche Butlerow dargestellt hat; Versuche eine entsprechende Verbindung in der Aethylreihe darzustellen, schlugen bis jetzt fehl. Selbst auf 120° im geschlossenen Raume mit Ammoniak erhitzt, bleibt der Methaldehyd unverändert. Nichts desto weniger glauben die Verf., dass beide Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur hexamolekular seien, wozu die erwähnte Verbindung des Methylaldehyds zu berechtigen scheint. (Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 787.)

Ueber Hexylalkohol aus Heracleumöl. Von A. Franchimont und Th. Zincke. 200 Grm. des ätherischen Oels von Heracleum giganteum, welches in London dargestellt war, wurde zuerst fraktionirt; nach einigen Destillationen zeigte es sich, dass der grösste Theil zwischen 200 und 210° kochte, doch gelang es nicht aus diesem Theil eine constant siedende Verbindung abzuscheiden. Bis 201° ging wenig über, dann aber stieg das Thermometer langsam bis 206°, wo fast Alles überdestillirt war. Die Elementaranalyse bei verschiedenen Temperaturen aufgefangener Destillate gab übereinstimmende Zahlen; dieselben führten zu der Formel $C_{10}H_{20}O_2$. Unter diesen Umständen blieb kein Zweifel, dass in der Fraktion 201 bis 206° ein Gemenge von isomeren Fettsäureäthern vorlagen, deren Siedepunkte, wenn auch annähernd gleich, doch nicht ganz dieselben waren. Dieses bestätigte sich denn auch bei der weiteren Untersuchung. Die Fraktion 201 bis 206° wurde mit alkoholischem Kali verseift, der Weingeist möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Alkohol abgehoben, mit Pottasche getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Er trennte sich hierbei bald in zwei Haupttheile; der erstere, welcher bei 153—155° (uncorrig.) kochte, besass die Zusammensetzung eines Hexylalkohols; der zweite vom Siedepunkt 187—192° war der schon oben erwähnte Octylalkohol.

Der so erhaltene *Hexylalkohol* $C_6H_{14}O$ stellt eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar. Der Geruch desselben gleicht dem des primären Octylakohols, er ist durchdringend, angenehm aromatisch. Das specif. Gewicht beträgt 0.819 bei 23°. Der corr. Siedepunkt liegt unter dem auf 0° reducirten Barometerstande von 752.46 Mm. bei 156.6° (die Correct. betrug 2.6°); befindet sich die Quecksilbersäule ganz im Dampf, so liegt der Kochpunkt unter demselben Druck bei 157—158°. Bei der Oxydation liefert er eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt; er ist also ein primärer Alkohol. Aus dem Hexylalkohol wurde das Jodid, das Acetat und das Capronat dargestellt. Das *Hexyljodid* $C_6H_{13}J$, auf gewöhnliche Weise mit Jod und Phosphor dargestellt, bildet eine farblose, am Licht röthlich werdende Flüssigkeit von schwachem Geruch. In Wasser ist es

unlöslich, mit Alkohol, Aether u. s. w. mischbar. Das specif. Gewicht bei 17°,5 = 1,4115. Siedep. corr. 179°,5 bei 751,6 Mm. Druck (auf 0° red.) Die Correction betrug 3°,5. Das *Hexylacetat* $C_6H_{13}.(C_2H_3O).O$ wurde aus dem Jodid durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat dargestellt. Dasselbe bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmem Obstgeruch, besitzt bei 17°,5 das specif. Gewicht 0,889 und siedet unter dem auf 0° reducirten Druck von 760 Mm. bei 168°,7, wobei die Correction 3°,7 betrug; befindet sich das Thermometer ganz im Dampf, so liegt der Siedepunkt bei 169—170°. Das *Hexylcapronat* $C_6H_{13}(C_6H_{11}O)O$ wurde als Nebenprodukt bei der später zu erwähnenden Oxydation des Hexylalkohols gewonnen. Oelige, fast geruchlose Flüssigkeit. Specif Gew. bei 17°,5 = 0.865. Corrig. Siedep. unter 761,17 Mm. Druck (auf 0° reducirt) 245°,6, wobei die Correction 8°,6 betrug.

Die bei 201—206° siedenden Antheile des ätherischen Oeles, welche der Formel $C_{10}H_{20}O_2$ entsprechen, enthalten Hexyl- und Octylalkohol; die mit diesen Alkoholen verbundenen Säuren können demnach nur Essigsäure und Buttersäure sein. In Betreff der letzteren würde es sich dann allerdings noch darum handeln, ob dieselbe normale Buttersäure oder Isobuttersäure sei. Um dieses zu entscheiden, wurde die Buttersäure in reinem Zustande dargestellt; ihre Trennung von der Essigsäure, welche mit dem Silbersalz ausgeführt wurde, ist nicht ganz leicht, gelingt jedoch bei wiederholter fraktionirter Sättigung und darauf folgender Destillation. Die erhaltene Buttersäure hatte den Siedepunkt 157—159° (uncorr.) und gab ein Kalksalz, das in heissem Wasser schwerer löslich war, als in kaltem; sie war also gewöhnliche Buttersäure. Die zunächst zu entscheidende Frage war die: ist der hier beschriebene Hexylalkohol identisch mit schon bekannten oder ist er ein neuer, bis jetzt noch nicht dargestellter? Von den bekannten Hexylalkoholen können also nur die primären in Betracht kommen, von denen, wie es scheint, bisher nur zwei dargestellt worden sind. Einen erhielten Pelouze und Cahours (Ann. Chem. Pharm 124, 289.) aus dem Hexylwasserstoff des Petroleums, später wurde er nochmals von Schorlemmer (Deut. chem. Ges. Berlin. 1870, 615.) dargestellt. Nach Pelouze und Cahours siedet dieser Alkohol bei 150°, das Acetat bei 145° (wohl ein Druckfehler), das Jodid bei 172—175°; nach Schorlemmer noch der Alkohol bei 150—155°, das Acetat bei 160—170°. Ein zweiter primärer Hexylalkohol ist von Rossi (Ann. Chem. Pharm. 133, 176.) aus Capronsäure (aus Amylcyanid bereitet) dargestellt. Nach Rossi soll er identisch mit dem Petroleumalkohol sein. Somit will es scheinen, dass der hier beschriebene Hexylalkohol ein neuer ist, seines hohen Siedepunktes wegen (19—20° höher als Lieben's normaler Amylalkohol) könnte man ihn für den normalen halten. Die Säuren haben die Verf. in genügender Menge erhalten und einige Verbindungen derselben dargestellt, wollen aber die weiteren Angaben Lieben's abwarten und theilen nur mit, dass die Säure bei 761,17 Mm. Druck auf 0° reducirt den Siedepunkt bei 204,5—205° zeigt.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 822.)

Ueber einige stickstoffhaltige Verbindungen des Milchzuckers. Von Robert Sachsse. Dusart, Thenard und Schützenberger haben durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenhydrate stickstoffhaltige Produkte erhalten, deren unerquickliche Eigenschaften indess eine nähere Untersuchung verhinderten. Es liess sich hoffen, dass durch Ersetzung des Ammoniaks durch eine minder energisch wirkende Stickstoffbase bessere Resultate zu erhalten sein würden. Verf. hat daher über die Einwirkung von Anilin auf Kohlenhydrate, zunächst auf Milchzucker, einige Versuche angestellt, deren vorläufiges Ergebniss in Folgendem mitgetheilt werden soll. Erhitzt man 1 Th. Milchzucker mit 2 Th. Anilin in einer offenen Kochflasche, so löst sich ersterer allmälig unter bedeutendem Schäumen der

Flüssigkeit auf. Eine Gasentwicklung findet hierbei nicht statt. Man thut wohl daran, bei dem Erhitzen des Gefässes fortwährend umzuschwenken, und lieber eine geringe Menge des Milchzuckers ungelöst zu lassen, als das Erhitzen zu lange fortzusetzen. Sobald das anfangs auftretende Schäumen der Flüssigkeit fast ganz aufgehört hat, unterbricht man das Erhitzen, und setzt, nachdem die Masse fast ganz erkaltet ist, das gleiche Volumen absoluten Alkohols zu. Hierdurch wird die Flüssigkeit soweit verdünnt, dass sie sich, wenn auch langsam, filtriren lässt. Im Filtrat oder, wenn das Filtriren besonders langsam von Statten geht, bereits im Kolben und auf dem Trichter setzt sich nach und nach ein dicker Krystallbrei ab. Man trennt denselben von der Flüssigkeit, wäscht mit Alkohol, presst zwischen Fliesspapier aus und kocht ihn dann zweimal mit Aether und etwa dreimal mit absolutem Alkohol aus, filtrirt heiss, presst abermals aus und löst in sehr wenig heissem Wasser, filtrirt, versetzt das Filtrat mit 5- bis 6 fachem Volumen absolutem Alkohols, dann mit einer grossen Menge Aether und überlässt die klare Flüssigkeit der Ruhe. Nach einiger Zeit setzen sich blendend weisse Krystallnadeln ab. Man filtrirt und versetzt das Filtrat nochmals mit Aether, wodurch sich nach einiger Zeit eine zweite Krystallisation abscheidet. Beide Krystallisationen ausgepresst und im Wasserbade getrocknet, bilden das reine Produkt. Man erhält von 30 Grm. angewandten Milchzuckers etwa 8—10 Grm. desselben. Bei der beschriebenen Reaktion erhält man je nach Umständen, die noch nicht näher ermittelt worden sind, zwei verschiedene stickstoffhaltige Produkte, entweder eins oder das andere allein oder ein Gemenge beider. Die Analysen des einen Produkts ergeben Zahlen, die zu der Formel $C_{30}H_{49}NO_{21}$ führten. Produkte anderer Darstellungen ergaben bei den Analysen 47,77 — 47,76 — 47,68 Proc. Kohlenstoff und ebenso einen etwas höheren Stickstoffgehalt, als obiger Formel entspricht. Sie waren daher offenbar noch etwas mit der zweiten Verbindung, die sich bei der in Rede stehenden Reaktion bilden kann, verunreinigt.

Diesem letztgenannten Körper muss man nach den bisher ausgeführten Analysen die Formel $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ zuweisen. Die Entstehung beider Körper lässt sich ausdrücken durch die folgenden beiden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad C_{24}H_{44}O_{22} + C_6H_7N = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O$$

$$\text{II.} \quad C_{24}H_{44}O_{22} + 2C_6H_7N = C_{36}H_{44}N_2O_{20} + 2H_2O.$$

Beide Körper sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung. Versetzt man ihre wässrige Lösung mit Brom, so verschwindet dasselbe augenblicklich. (Dt. chem. Ges. Berlin 1871, 834.)

Ueber Acetnaphtalid und einige Derivate desselben. Von P. Rother. Durch mehrtägiges Erhitzen von Naphtylamin und Eisessig zu gleichen Gewichtstheilen hat Verf. die dem Acetanilid entprechende Acetylverbindung des Naphtylamins, das Acetnaphtalid, ($C_{10}H_7.NH.C_2H_3O$), dargestellt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen Nadeln, die von beigemengtem Farbstoff blassroth sind. Durch Sublimation erhält man es in weissen, äusserst zarten, locker in einander verwobenen Fäden, die den feinsten Seidenhaaren gleichen. Das sublimirte Acetnaphtalid schmilzt bei 159° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen auf jenes nicht ein, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Kalilauge gespalten. Trägt man Acetnaphtalid in kalte rauchende Salpetersäure ein, so löst sich eine sehr beträchtliche Menge mit grosser Leichtigkeit und unter starker Wärmeentwicklung auf; fällt man alsdann mit Wasser, so scheidet sich eine schwer lösliche, gelbe krystallinische Verbindung aus, die sich durch die Analyse als Binitroacetnaphtalid, ($C_{10}H_5(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$), erwies. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, dagegen in sieden-

dem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen selbst beim Kochen nur geringe Mengen davon. Es sublimirt in feinen grünen Nadeln, wird aber zum grössten Theile dabei zersetzt. Tröpfelt man zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Acetnaphtalid unter fortwährendem Umrühren Brom, so bildet sich ein schweres, anscheinend amorphes Produkt, das sich alsbald zu Boden senkt. Die Reaktion ist vollendet, sobald die Flüssigkeit von überschüssigem Brom rothbraun gefärbt erscheint. Es zeigte sich, dass gerade so viel Brom verbraucht worden, dass auf ein Mol. Acetnaphtalid ein Mol. Brom kam, und in der That bestätigte die Analyse, dass sich Monobromacetnaphtalid, ($C_{10}H_6Br.NH{\cdot}C_2H_3O$), gebildet hatte. Dieser Körper ist in kaltem und in heissem Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, insbesondere in heissem leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in prachtvollen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 193° schmelzen. Das Bromacetnaphtalid ist gegen Kalilauge noch viel beständiger, als das Acetnaphtalid. Erst von Kalilauge, die auf 2 Gewichtstheile Wasser 3 Gewichtstheile Kali enthält, wird es beim Kochen zersetzt. Es scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt dieses in, zu grossen Warzen zusammengefügten Nadeln von schmutzigbrauner Farbe und höchst widerlichem Geruche. Diese Verbindung ist Monobromnaphtylamin ($C_{10}H_6Br.NH_2$). Dasselbe schmilzt bei 94° und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, von denen das salzsaure und das schwefelsaure durch sehr schöne Krystallformen ausgezeichnet sind. In der Erwartung, aus diesem Bromnaphtylamin das dem von C. Glaser (Ann. Chem. Pharm. 135, 40.) durch Bromirung des Naphtalins dargestellten isomere Monobromnaphtalin zu erhalten, wurde das salpetersaure Salz des Bromnaphtylamins nach dem Griess'schen Verfahren in die Diazoverbindung übergeführt und diese durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Die Gleichheit der Siedepunkte des auf diese Weise gewonnenen Bromnaphtalins und des vom Verf. der Vergleichung halber nach C. Glaser's Angabe dargestellten (bei beiden fand Verf. den Siedepunkt bei 277°), nach Wahlforss (diese Zeitschr. N. F. 1, 3.) siedet das letztere bei 277°, nach R. Otto und G. Möries (Ann. Chem. Pharm. 147, 167 u. 175) bei 277 bis 278°), und die Uebereinstimmung der Krystallformen und Schmelzpunkte der aus beiden Bromnaphtalinen nach der von R. Otto und G. Möries angegebenen Methode dargestellten Quecksilbernaphtyle und Acetylquecksilberoxynaphtyle stellen es ausser allem Zweifel, dass das aus Monobromnaphtylamin mit dem durch direkte Bromirung des Naphtalins dargestellten Monobromnaphtalin identisch ist. Verf. hat ferner aus dem schwefelsauren Diazobromnaphtalin auf die bekannte Weise Bibromnaphtalin dargestellt. Es ist dies eine in Alkohol leicht lösliche, aus diesem in glänzenden, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, krystallisirende Verbindung. Das Bibromnaphtalin beabsichtigt Verf. nach dem Vorgange von Graebe mit Salpetersäure zu oxydiren und hofft, wie dieser aus Pentachlornaphtalin eine Tetrachlorphtalsäure, entweder eine Mono- oder Bibromphtalsäure zu erhalten.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 850.)

Bildung von Propionsäure aus Kohlenoxyd und Kalium- oder Natriumalkoholat. Von E. Hagemann. In einem grösseren Kolben wurden etwa 50 Grm. Kalium oder Natrium in so viel absolutem Alkohol gelöst, dass die entstandene Lösung von Alkoholat auf dem Wasserbade noch flüssig blieb und unter häufigem, heftigem Schütteln trocknes Kohlenoxyd in den Kolben geleitet, während derselbe auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Einerseits war der Kolben durch längere Gummischläuche mit dem Zuleitungsrohr für Kohlenoxyd, andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbunden. Leitet man das überschüssige Kohlenoxyd in einen Aspirator, so bemerkt man beim Schütteln am Aufhören des Wasserabflusses, dass

Kohlenoxyd absorbirt wird. Wurde Kohlenoxyd mit conc. Lösungen von Kalium- oder Natriumalkoholat in Kolben eingeschmolzen, so war schon nach 3—4 stündigem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade ein grosser Theil Kohlenoxyd absorbirt. Da bei der Darstellung des Alkoholats das Wasser nicht vollständig auszuschliessen, dasselbe also KOH oder NaOH haltig ist, so entsteht hierbei immer Ameisensäure. Nach etwa 20 stündigem Einleiten von Kohlenoxyd wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure neutralisirt und nach Eindampfen und Auskrystallisiren des grösseren Theils der schwefelsauren Salze, die Mutterlauge mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Beim Neutralisiren mit Schwefelsäure scheiden sich harzige Massen, wahrscheinlich Aldehydharze ab, die durch Oxydationen von Alkoholat durch geringe Mengen von dem Kohlenoxyd beigemengter Luft entstanden zu sein scheinen. In dem sauren Destillat wurde die Ameisensäure durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt und nach Neutralisation mit Kali, Eindampfen und Destillation mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge Schwefelsäure eine Säure erhalten, welche ein zerfliessliches Kaliumsalz gab.

Bei einer andern Portion wurden aus dem zuerst erhaltenen, sauren Destillat die Bleisalze dargestellt und dieselben nach dem Eindampfen zur Trockne mit Alkohol getrennt. Das in Alkohol lösliche Bleisalz gab nach Destillation mit Schwefelsäure, theilweiser Sättigung zu $^1/_4$ und nochmaliger Destillation ein zerfliessliches, anscheinend in monoklinischen Täfelchen krystallisirendes Kaliumsalz.

Aus den Kaliumsalzen wurde ein in Blättchen und Nadeln krystallisirendes, beim Erhitzen schmelzendes, schwerlösliches Silbersalz erhalten, welches aus der eingedampften Mutterlauge in kleinen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen von propionsaurem Silber krystallisirte.

Die freie Säure zeigte den eigenthümlichen an Buttersäure erinnernden Geruch der Propionsäure und ist daher die Entstehung desselben bei Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumalkoholat nicht zu bezweifeln. Die Menge der erhaltenen Propionsäure war so gering, dass die freie Säure und anderere Salze derselben nicht genauer untersucht werden konnten; während bei jedem Versuch so viel Ameisensäure entstand, dass beim Zerstören derselben durch Quecksilberoxyd 6—10 Grm. Quecksilber reducirt wurden.

Die Aufnahme von Kohlenoxyd scheint leichter vom Kaliumalkoholat als vom Natriumalkoholat statt zu finden und es erscheint fast, als ob dann erst Propionsäure gebildet würde, wenn alles KOH, welches dem Alkoholat beigemengt, in ameisensaures Kalium verwandelt worden. Es war z. B. bei einem Versuch, bei dem das Kohlenoxyd nur durch eine Chlorcalciumröhre getrocknet wurde, viel mehr Ameisensäure entstanden, als wenn dasselbe vorher erst durch mehrere Waschflaschen mit conc. Schwefelsäure ging.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 877.)

Ueber das Verhalten der Monochloressigsäure gegen das Methylguanidin und einige andere ähnliche Verbindungen. Von H. Huppert. Wässrige Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin wurde 12 Stunden auf 120° erhitzt, dann mit Bleihydrat gekocht und das in Lösung gegangene Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff entfernt. Erst nachdem die Lösung zum dünnen Syrup verdunstet war, schieden sich farblose, dicke, rhombische Täfelchen ab, die bald untereinander zu unregelmässigen Haufen verwuchsen. Die durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle verloren bei 100° nur wenig hygroskopisches Wasser und besassen dann die Zusammensetzung $C_4H_{11}N_3O_3$, Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und verändern die Farbe der Lackmuspapiere nicht. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, ohne zu sublimiren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff vereinigt sich die Substanz zu einem Salz $C_4H_{11}N_3O_3,HCl$; die Lösung der Basis in Salzsäure lässt sich im Exsiccator zu einem dicken Syrup ein-

trocknen, ohne selbst nach wochenlangem Stehen Krystalle zu liefern. Ein in orangegelben Prismen erhaltenes Platinsalz entsprach der Formel $C_4H_{11}N_3O_3, H_2PtCl_6$. Salpetersaures Silber gab eine schwere lösliche Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_4H_{11}N_3O_3, Ag_2O$ zu besitzen scheint; kocht man die wässrige Lösung der Basis mit frisch gefälltem Silberoxyd, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats ein zweites aber leicht lösliches Silbersalz in grossen, dicken Krystallen, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht ermittelt ist. Kupferoxyd wird von der Basis auch bei anhaltendem Kochen nicht gelöst; ebensowenig scheidet sich eine Kupferverbindung beim Kochen der Basis mit essigsaurem Kupfer ab. Aus kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure nicht aus.

Da sich die Basis in ihrer Zusammensetzung vom Kreatin $C_4H_9N_3O_2$, ebenso wie von den oben genannten Basen im Allgemeinen, durch einen Mehrgehalt von H_2O unterscheidet, so wurde versucht, der Basis durch trocknen Chlorwasserstoff Wasser zu entziehen. Das erwähnte Chlorhydrat schmolz schon unter 100° und als bei 100° Chlorwasserstoff über dasselbe geleitet wurde, gaben 2 Mol. des Salzes 1 Mol. H_2O ab. Der Wasserverlust machte unter diesen Umständen also nur halb so viel aus, als er hätte betragen müssen, wenn eine Verbindung von der Zusammensetzung des Kreatins entstanden wäre.

Die chemische Constitution des neuen Körpers, den man *Glykolyl-Methylguanidin* nennen könnte, liesse sich, den analogen Verbindungen entsprechend, durch folgende Formel ausdrücken:

$$(NH_2)_2C{=}N.OH.CH_3.(CH_2.COOH).$$

Die ihm entsprechende Oxäthylbasis, welche statt des Kohlensäurerestes CO.OH den Alkoholrest $CH_2.OH$ enthalten müsste, wäre dem Cholin analog. Von seinen Verwandten unterscheidet er sich aber dadurch, dass in seinem Chlorhydrat das Chlor nicht an die Stelle des an den Stickstoff gebundenen Hydroxyls getreten ist, sondern dass sich HCl zu der Basis addirt hat, wahrscheinlich weil in ihr noch dreiwerthiger Stickstoff enthalten ist. In derselben Weise erfolgt die Vereinigung mit HCl, $Pt''Cl_2$, von welchem sogar 2 Mol. aufgenommen werden. Die Verbindung scheint also das Hydroxyl fester zu halten, als die andern Glycolverbindungen, wofür auch spricht, dass im Chlorwasserstoffstrom bei 100° 2 Mol. Basis nur 1 Mol. H_2O abgeben; man wird hier annehmen müssen, dass sich die Reste vereinigen und durch den Sauerstoff zusammengehalten werden.

Verf. hat ferner in ganz ähnlicher Weise die Chloressigsäure auf noch eine andere Basis, das *Morphin*, einwirken lassen, und dabei eine in Wasser leicht lösliche krystallisirende Verbindung erhalten, welche sich wohl derselben Klasse von Verbindungen anschliessen dürften.

Aehnliche Versuche mit *Harnstoff* lieferten weniger günstige Resultate. Bei der Umsetzung des Harnstoffs mit Chloressigsäure hätte u. A. Hydantoinsäure entstehen können, wenn sich der Harnstoff gegen die Chloressigsäure wie Ammoniak verhielte. Bis jetzt wurden aber nur, wenn Harnstoff und Chloressigsäure in verschiedenen Verhältnissen in alkoholischer Lösung erhitzt wurden, Glykolsäure und Chlorammonium und Harnstoff erhalten.

(Dt. chem. Ges. Berlin. 1871. 878.)

Ueber Anilide von sog. Kohlenhydraten. Von Hugo Schiff. Es handelt sich um die Frage, ob und in wie weit die Einwirkung des Anilins dienen könne, um Aldehydgruppen in Kohlenhydraten nachzuweisen. Das Produkt der Einwirkung des Anilins auf Glycose hat Verf. bereits in den Annalen der Chem. u. Pharm. 140, 123 und später 154, 30 erwähnt. Erhitzt man entwässerte Glycose mit dem gleichen Gewicht Anilin, so erfolgt Lösung unter Wasserstoffaustritt. Lässt man erkalten, nachdem letzterer vollendet ist, so erhält man eine dunkelgelbe, glasige Masse, welche sich leicht von der Glaswand ablösen lässt. Die Verbindung wird durch

Wasser, namentlich beim Erwärmen, in ihre Componenten zersetzt. Auch verdünnte Säuren wirken zersetzend und können daher nicht angewendet werden, um überschüssiges Anilin zu entfernen; es kann ihr dasselbe jedoch durch Benzin entzogen werden, wenn man die grob gepulverte Verbindung mit letzterem behandelt. Die Zusammensetzung des Glycosanilids entspricht der Formel: $C_{12}H_{17}NO_5 = C_6H_{12}O_6 + C_6H_7N - H_2O$. Auch die direkte Bestimmung der Glycose mit alkalischer Kupferlösung bestätigt diese Formel. Mit wenig absolutem Weingeist mischt sich die Verbindung; aber es bilden sich in der dicken Flüssigkeit auch nach längerer Zeit keine Krystalle. — Betrachtet man die Glycose als das erste Aldehyd des Mannits, hat man die folgenden Beziehungen:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ (CH . OH)_4 \\ CH_2 . OH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} CH . O \\ (CH . OH)_4 \\ CH_2 . OH \end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{l} CH . N . C_6H_5 \\ (CH . OH)_4 \\ CH_2 . OH \end{array}\right.$$

Mannit. Glycose. Glycosanilid.

Auf Rohrzucker wirkt Anilin sehr viel schwieriger ein. Man muss längere Zeit auf 200—220° erhitzen und der Zucker wird dadurch zum Theil in Caramel verwandelt, so dass man kein reines Resultat erhält. Es hat Verf. dies indessen veranlasst, Anilin direkt auf Rohrzuckercaramel einwirken zu lassen. Bei 220—230° bereiteter Caramel, dessen Zusammensetzung etwa der einfachsten Formel $C_6H_8O_4$ entspricht, löst sich bei 200° ziemlich leicht in überschüssigem Anilin auf. Destillirt man den grössten Theil des Anilins ab und behandelt dann mit Aether, so erhält man eine braune, flockige Verbindung, welche sich leicht in warmem Weingeist löst. Die braunrothe Lösung lässt sich durch Thierkohle kaum entfärben, aber die Kohle schlägt einen Theil der gelösten Verbindung auf sich nieder. Die mehrmals aus der weingeistigen Lösung gefällte Verbindung entspricht der Zusammensetzung: $C_{30}H_{31}N_3O_5 = C_{12}H_{16}O_8 + 3C_6H_7N - 3H_2O$. Sie ist schmelzbar und erstarrt glasartig. Sie verbindet sich mit Säuren, aber die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein zimmtfarbenes, amorphes Chloroplatinat, in welchem 13,2 Proc. Platin sind. Die Formel würde 13,7 Proc Platin verlangen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Chloroplatinat noch organische Verbindung mit sich niederschlägt, welche ihm nicht entzogen werden kann.

Stärke wird beim Kochen mit Anilin zum grossen Theil in Dextrin verwandelt. Letzteres und Gummi werden von Anilin nur schwierig angegriffen und führen zu schmierigen Massen, welche Verf. nicht weiter untersucht hat.

Glycerin scheint auf Anilin bei 200° kaum einzuwirken. Die dem Glycerin entsprechenden Chlorhydrine führen aber zu basischen Aniliden, über welche Verf. später berichten wird.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 908.)

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin. Von Heinr. Baumhauer. Es schien interessant, die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Mononitronaphtalin zu studiren, Verf. giebt im Folgenden Resultate, welche er freilich augenblicklich nicht durch quantitative Analysen zum Abschluss bringen konnte. Dennoch lässt sich aus den beobachteten Thatsachen mit ziemlicher Sicherheit der Gang der Reaktion erkennen. Es wurden gleiche Volume reinen Mononitronaphtalins und wässriger Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 195° C. erhitzt. Beim Oeffnen entwichen Gase, welche vorzugsweise aus Stickoxyd (resp. Untersalpetersäure) bestanden. In den Röhren war eine weiche braune Masse enthalten, welche bei Behandlung mit wenig Aether einen festen, weissen Körper und eine rothe Lösung lieferte. *Es zeigte sich indessen kein Produkt, welches basische Eigenschaften besessen hätte.* Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erscheint der feste Körper in kleinen, weissen

Krystallen, die sich bald bräunlich färben. Er schmilzt bei ungefähr 110° C., indess war der Schmelzpunkt nicht ganz constant, so dass Verf. vielleicht mit einem Gemenge zu thun hatte. Er zeigte beim Erhitzen mit Natronkalk und Versetzen der Lösung mit Silbernitrat eine deutliche Reaktion auf Brom. Der flüssige, in Aether gelöste Körper wurde von Aether befreit und über Chlorcalcium destillirt. Verf. erhielt nach wiederholter fraktionirter Destilation ein gelblich gefärbtes Oel, welches zwischen 275° und 295° C. siedete. Dieses Oel enthält eine beträchtliche Menge Brom, lässt jedoch beim Erhitzen mit Natrium und nachherigem Prüfen auf Cyan eben so wenig wie der feste Körper einen Gehalt an Stickstoff erkennen. Was den Verlauf der Reaktion anbetrifft, so denkt Verf. sich denselben folgendermassen: Die Nitrogruppe tritt aus und wird nicht wie bei Nitrobenzol in NH_2 übergeführt. Dieser Process lässt sich durch folgende Gleichung darstellen: $C_{10}H_7.N_2O + 2HBr = C_{10}H_7Br + Br + H_2O + NO$. Sind auf diese Weise zwei Mol. Nitronaphtalin zersetzt, so reichen die beiden freigewordenen Bromatome hin, um ein Mol. Monobromnaphtalin in Bibromnaphtalin zu verwandeln: $C_{10}H_7Br + 2Br = C_{10}H_6Br_2 + HBr$. Die erhaltenen Produkte lassen sich ziemlich leicht in dieser Weise deuten. Sie enthalten beide keinen Stickstoff, wohl aber Brom. Die Flüssigkeit siedet bei 275—295°. Nach C. Glaser siedet reines Monobromnaphtalin bei 285° C. Der feste Körper schmilzt allerdings bei etwa 110° C., während Glaser zwei Modificationen des Bibromnaphtalins erhielt, deren Schmelzpunkte bei 81° und 76° lagen. Doch könnte das betreffende Produkt, wie gesagt, ein Gemenge verschiedener Bromnaphtaline oder auch eine dritte Modification des Bibromnaphtalins sein. Ohne Zweifel erklärt obige Gleichung die Reaktion in einfacher und nicht unwahrscheinlicher Weise.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 926.)

Der Erstarrungspunkt des Broms. Von Heinr. Baumhauer. Es ist auffallend, dass selbst in den neuesten Lehrbüchern der Chemie die Angaben über verhältnissmässig leicht zu ermittelnde Thatsachen oft bedeutend differiren. Dies gilt beispielsweise für den Erstarrungspunkt des Broms, und zwar soll derselbe nach Einigen bei — 7° C., nach Andern bei — 18° bis — 25° liegen. Roscoe giebt in seinem kurzen Lehrbuche der Chemie (1871) — 22° C., v. Gorup-Besanez (1871) — 7,3° C. an. Dies veranlasste Verf., den Erstarrungspunkt noch einmal zu bestimmen, wobei er denselben bei — 24,5° C. liegend fand. Das feste Brom bildet nicht etwa eine bleigraue, sondern eine rothbraune, krystallinische Masse. Die Angabe, der Erstarrungspunkt liege bei — 7,3° C., rührt wahrscheinlich von der Anwendung eines nicht trocknen Produktes her, da die Gegenwart von Wasser durch Bildung von Bromhydrat den Erstarrungspunkt bedeutend erhöht. (Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 927.)

Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe. Von O. Jacobsen und A. Emmerling. Das ganze Verhalten der Harnsäurederivate schien Verf. darauf hinzuweisen, dass die Ableitung von organischen Amidosäuren nur unzureichende Erklärungen für die Eigenthümlichkeiten derselben zu bieten vermag, dass vielmehr ein Theil des Stickstoffs in besondern Formen mit dem Kohlenstoff verkettet angenommen werden müsse. Verf. suchten sich von diesen Eigenthümlichkeiten dadurch Rechenschaft zu geben, das sie bei der Betrachtung der Constitution der Harnsäurekörper die Möglichkeit organischer Imid-, Nitril-, Azosäuren u. s. w. in Betracht zogen. Denken wir uns zu einem Nitril einer organischen Säure Wasser addirt, so kann dies zu einer gewöhnlichen Amidosäure, anderseits aber

auch zu einer Imidosäure führen. Denken wir uns Ammoniak addirt, so würden wir Amid-imidosäuren erhalten, deren Einwirkung auf Wasser zu weiteren Isomeriefällen führen könnte, wie folgende Formeln leicht übersehen lassen:

$$\begin{array}{lllll} CN & CNH.NH_2 & CO.NH_2 & CNH.OH & CN\langle^{OH} \\ | & | & | & | & \vdots\rangle \\ CN & CNH.NH_2 & CO.NH_2 & CNH.OH & CN\langle_{OH} \end{array}$$

Bedurften diese Betrachtungen für ihre Anwendung auf die Harnsäuregruppe auch noch bedeutender Erweiterung, so bildeten sie doch die einfache Grundlage, auf welcher Verf., ausgehend von einem einfachen Nitril, dem Cyan, bald bis zu einem der höchsten Harnsäurederivate vorzudringen vermochten.

Einwirkung von Cyan auf trockenes Ammoniak. Leitet man Cyan und getrocknetes Ammoniak im Ueberschuss in einen Ballon, so vereinigen sich gleiche Volumen beider Gase zu einer Substanz, welche anfangs als brauner durchsichtiger Anflug die Wände des Ballons überzieht und sich später in pechschwarzen, glänzenden spröden Blättchen ablöst. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure ist der Körper völlig rein; die Analyse lehrte, dass demselben folgende Bildung und Formel zukommt: $(CN)_2 + NH_3 = C_2N_3H_3$. Gründe, welche Verf. später anführen werden, veranlassten sie, diese Formel zu verdoppeln zu $C_4N_6H_6$. Verf. nennen die neue Verbindung *Hydrazulmin* $= C_4N_6H_6$. Beim Erhitzen dieser Verbindung im Platinschälchen tritt heftiges Verpuffen ein, die Masse bläht sich unter Gasentwicklung ohne zu schmelzen auf (ähnlich wie die Brodie'sche Graphitsäure) und hinterlässt einen coaksartigen Rückstand von Paracyan, der sich bei stärkerem Erhitzen leicht verflüchtigt.

Einwirkung von Wasser auf Hydrazulmin in der Kälte. Bringt man Hydrazulmin mit Wasser in Berührung, so erleidet es sofort eine Veränderung; ein Theil löst sich auf, eine dunkelbraune Lösung bildend, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Trennt man beide Theile durch Filtration, so scheidet sich beim Stehen an der Luft aus der braunen Lösung bald eine dunkelbraune, amorphe Masse in Häuten und Flocken ab, welche sich bei der Analyse und im übrigen Verhalten als identisch erwies mit dem auf dem Filter zurückgebliebenen ungelösten Theil, der etwas dunklere Färbung besitzt. Die Analyse ergab die Formel $C_4N_5H_5O$ und die Bildung aus Hydrazulmin erklärt sich einfach auf folgende Weise: $C_4N_6H_6 + H_2O - NH_3 = C_4N_5H_5O$. Die theilweise Auflösung des in reinem Wasser nur schwer löslichen Körpers wird durch das bei der Reaktion in Freiheit tretende Ammoniak bewirkt. Verf. nennen diese Verbindung *Hydrazulmoxin* $= C_4N_5H_5O$, worin die Endung —oxin eine Substitution der Amidogruppe durch Hydroxyl andeuten soll. Das Hydrazulmoxin erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit der bekannten Azulminsäure, welche man durch freiwillige Zersetzung von Cyanwasser, oder bei Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak erhält. Das Hydrazulmoxin hat die Eigenschaft, in seinen Lösungen zu fluoresciren, sowie bei den Zersetzungen fluorescirende Verbindungen zu geben. Ueberhaupt ist die ganze Reihe von Verbindungen, mit deren Untersuchung Verf. beschäftigt sind, durch die Eigenschaft der Fluorescenz in hohem Grade ausgezeichnet.

Löst man Hydrazulmoxin in siedendem Wasser, so erhält man eine violett fluorescirende Lösung, mit Kali gelinde erwärmt und wieder abgekühlt desgl. mit concentrirter Schwefelsäure schön dunkelgrün fluorescirende, im durchfallenden Licht gelbbraune Lösungen.

Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak. Bei der Einwirkung von Cyan auf wässriges Ammoniak finden stets zwei nebeneinander herlaufende Reaktionen statt; die eine führt zur Bildung der gewöhnlichen Amide der Oxalsäure (Oxamid und Oxaminsäure) und liefert gleichzeitig das Endprodukt der Reaktion: oxalsaures Ammoniak, die andere führt zur Bildung condensirter Produkte und zwar scheint bei gewöhnlicher Tem-

peratur nur Azulminsäure (Hydrazulmoxin) sich zu bilden. Je nach den Umständen unter denen man arbeitet, kann man die eine oder die andere Reaktion vorherrschen lassen. Je verdünnter die ammoniakalische Lösung, um so mehr erhält man von den Produkten der Oxalsäurereihe, je concentrirter, um so mehr Azulminsäure. Leitet man in käufliches Ammoniak, welches mit etwa 3 Theilen Wasser verdünnt ist, Cyangas bis zur theilweisen Sättigung ein, so erhält man eine schwach gelbliche Lösung, in welcher sich beim Stehenlassen nach einiger Zeit an der Oberfläche dendritenartige, rothgefärbte Krystalle abscheiden, welche man leicht für eine neue Verbindung halten konnte, die sich indessen als Oxamid, durch wenig Azulminsäure roth gefärbt, erwiesen. Oxamid bildet also das Hauptprodukt bei der Einwirkung auf verdünntes Ammoniak. Vorherrschend Azulminsäure wird erhalten, wenn man concentrirtes Ammoniak anwendet; man leitet das Cyan entweder durch die Flüssigkeit oder nur über die Oberfläche, wobei das stets abdunstende Ammoniak völlig ausreicht, das Cyan völlig zu absorbiren. Aus der dabei entstehenden braunen Lösung von Azulminsäure in Ammoniak scheiden sich beim Stehen an der Luft bald braune Flocken von Azulminsäure ab. Der Boden des Gefässes bedeckt sich später mit harten, schwarzen, krystallinischen, kugeligen Aggregaten von durch Azulminsäure schwarz gefärbtem Oxamid. Nach dem Verdunsten der ammoniakalischen Lösung an der Luft enthalten die Mutterlaugen noch viel an Ammoniak gebundene Azulminsäure, welche man nur durch wiederholtes Abdampfen mit viel Wasser völlig abscheiden kann, dann aber nicht mehr völlig rein, da, wie wir sehen werden, die Azulminsäure beim Erhitzen mit Wasser eine Veränderung erleidet.

Die letzten Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten eine syrupartige, beim Abkühlen langsam krystallinisch erstarrende Masse, welche wir als ein Gemenge von oxalsaurem und oxaminsaurem Ammoniak erkannten. Da die auf wässrigem Wege erhaltene Azulminsäure in allen Eigenschaften sich als identisch mit der aus Hydrazulmin dargestellten erwies, so bedienten wir uns stets dieses einfacheren Weges zu ihrer Darstellung.

Veränderung des Hydrazulmoxins durch heisses Wasser. Synthese der Mykomelinsäure. Kocht man Azulminsäure mit Wasser und filtrirt, so scheidet sie sich mit gelbbrauner Farbe wieder ab. Wiederholt man diese Operation mit dem abfiltrirten, flockigen Niederschlag, so beobachtet man nach jedesmaligem Kochen eine mehr gelbe Färbung des Niederschlags, bis man schliesslich eine flockig amorphe Verbindung von rein schwefelgelber Färbung erhält. Verf. verschafften sich diese Verbindung in grösserer Menge, indem sie Azulminsäure längere Zeit unter Zusatz von viel Wasser und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmten, recht oft filtrirten, den Rückstand in gleicher Weise fortbehandelten, endlich den aus den vereinigten Filtraten abgeschiedenen Niederschlag wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirten. Bei der Darstellung vollkommen reiner Verbindung ist die an und für sich befriedigende Ausbeute deshalb gering, weil nur das zuerst ausfallende rein ist, und daher beträchtliche Mengen mit Azulminsäure verunreinigt auf dem Filter zurückgelassen werden müssen.

Die gelbe Verbindung ist löslich in kochendem Wasser, aus dem sie beim Abkühlen wieder ausfällt; sie verhält sich insofern als Säure, als sie sich leicht in Alkalien und Ammoniak löst, sie löst sich jedoch auch leicht in Säuren auf. Die Verbindung hat, wie alle Azulminderivate, die Eigenschaft, zu fluoresciren. Die wässrige, gelbe Lösung fluorescirt hübsch grünlich blau, welche Erscheinung besonders intensiv am Meniscus hervortritt. Giesst man einen Tropfen in viel Wasser, so verbreitet sich derselbe in himmelblauen Wölkchen in der Flüssigkeit. Die blaue Fluorescenz ist noch bei grosser Verdünnung wahrnehmbar. Die Analysen belehren, dass die Verbindung ein Hydrat eines Körpers von der Formel $C_4N_4H_4O_2$ ist, dessen Bildung sich leicht durch Austausch von Ammoniak gegen Wasser im Hydrazulmoxin erklärt: $C_4N_5H_5O + H_2O - NH_3 = C_4N_4H_4O_2$.

Die bei 120° getrocknete Verbindung gab Zahlen, welche der Hydrat-

formel entsprechen: $2C_4N_4H_4O_2 + H_2O$. Die Formel und die Eigenschaften des gelben Körpers konnten keinen Zweifel lassen über die Identität desselben mit der der Harnsäure sehr nahe stehenden *Mykomelinsäure*, welche zuerst von Liebig und Wöhler bei der Behandlung des Alloxans mit Ammoniak, später von Hlasiwetz beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhalten wurde. Eine schöne Bestätigung für die Identität beider Substanzen fand sich in der, den Lehrbüchern fremden Angabe von Hlasiwetz, dass Mykomelin in lichtgrüner Farbe fluorescire, wie die aus Alloxan dargestellte Verbindung, wovon Verf. sich überzeugten.

Oxydation des Hydrazulmoxins. Bei der Oxydation der Azulminsäure mit übermangansaurem Kali oder mit Salpetersäure entsteht leicht eine Verbindung von ausgezeichneten Eigenschaften, deren Reindarstellung indessen erhebliche Schwierigkeiten darbietet. Man verfährt am besten in folgender Weise: Azulminsäure wird in käuflicher Salpetersäure (spec. Gew. ca. 1,4) gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine ruhige Entwicklung von Gasen, hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickstoff bestehend, eintritt. Wenn die Anfangs braune Färbung der Lösung in eine rein rothgelbe übergegangen ist, lässt man erkalten, wobei ein gelbes, krystallinisches Pulver ausfällt. Gleichzeitig entsteht eine weisse Verbindung, die etwas löslicher in Salpetersäure ist, und welche man in unreinem Zustande erhält, wenn man die durch Abdampfen concentrirten salpetersauren Mutterlaugen mit Wasser fällt. Um das gelbe, durch Filtration getrennte Krystallpulver, welches noch mit weisser Verbindung verunreinigt ist, zu reinigen, muss man es noch einmal in Salpetersäure lösen und warm aus derselben auskrystallisiren lassen. Beim Auswaschen darf man dann nicht sogleich Wasser anwenden, sondern zuerst Salpetersäure, die man dann mehr und mehr mit Wasser verdünnt. So dargestellt erhält man die Verbindung als ein rothgelbes, unter dem Mikroskop in Form perlschnurartig aneinander gereihter, krystallinischer Warzen erscheinendes Pulver, welches in Wasser selbst beim Kochen unlöslich ist. Es löst sich dagegen leicht in concentrirter Schwefelsäure, welche Lösung mit ausgezeichneter Schönheit hellgrün fluorescirt. Ein kleines Körnchen in etwas Schwefelsäure gelöst, ertheilt den damit bespülten Wänden eines Glases das Aussehen des schönsten Uranglases. Im übrigen verhält sich die Verbindung in ähnlicher Weise als eine Säure, wie Azulmin- oder Mykomelinsäure; es löst sich beim schwachen Erwärmen in Ammoniak in gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, welche Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung eine braune flockige Fällung giebt. Die bisher angestellten Analysen stimmen genau auf die Formel eines Hydrats: $2C_4N_5O_2H_3 + H_2O$. Der wasserfreien Verbindung geben Verf. den Namen *Azoxulmoxin*. Sie steht im nächsten Zusammenhang mit Azulminsäure, aus der sie sich durch Substitution von H_2 durch O ableitet. Die Entwicklung von Stickgas und Kohlensäure bei der Reaktion gehört sekundären Processen zu, als deren Produkt sich u. a. die weisse Verbindung bildet.

(Deut. chem. Ges. Berlin 1871, 947.)

Ueber Chloral. Von Victor Meyer und L. Dulk. *Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat.* Uebergiesst man reines getrocknetes Chloralalkoholat mit Chloracetyl, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Durch Erwärmen im Wasserbade am aufsteigenden Kühler vollendet man die Reaktion, welche unter reichlicher Salzsäureentwicklung vor sich

---

1) Die Fluorescenz, die man zuweilen im Harn beobachtet, ist vielleicht auf das Vorhandensein von Mykomelinsäure zurückzuführen, deren Auftreten im Harn, wie schon Hlasiwetz ausgesprochen hat, nicht unwahrscheinlich ist.

geht. Man giesst darauf die erkaltete Flüssigkeit in Wasser, wäscht sie mehrmals mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt. Es gelingt so leicht, ein constant siedendes Produkt zu erhalten. Dasselbe erwies sich als das erwartete acetylirte Chloralalkoholat, $CCl_3.CH(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$.

Das Acetylchloralkoholat bildet ein farbloses, wasserhelles Oel von angenehmem Geruche, welcher dem des Chloracetyl-Chlorals ähnlich ist. Es siedet constant und unzersetzt bei 198° C. (uncorrig.). Sein specifisches Gewicht ist 2,327 bei 11° C. (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Chlorbestimmung und Verbrennung ergeben die für die Formel $C_6Cl_3H_9O_3$ berechneten Zahlen. Der Körper ist sehr beständig und wird selbst beim Kochen mit concentrirter Kalilauge nicht merklich angegriffen.

Das Rohprodukt der Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat ist keineswegs reines Acetylchloralalkoholat; die Flüssigkeit beginnt vielmehr schon unter 100° zu sieden und das Thermometer steigt, ohne an irgend einer Stelle constant zu werden bis ca. 130°, sodann steigt es schnell und zeigt alsdann den Siedepunkt der reinen Verbindung, welche schon nach 2- bis 3maligem Rectificiren constant bei 198° siedet. Verf. haben sich vergeblich bemüht, aus dem unter 130° siedendem Antheile der Flüssigkeit eine reine Verbindung zu erhalten; trotz sehr oft wiederholtem Fraktioniren zeigte sich nirgends ein constanter Siedepunkt; es schien endlich zwischen 100 und 105° das Thermometer am langsamsten zu steigen, Verf. fingen daher das bei dieser Temperatur übergehende für sich auf. Dasselbe löste sich zum Theil in Wasser und schien Chloral zu enthalten. Verf. wuschen es daher anhaltend mit Wasser, trockneten über Chlorcalcium un analysirten es. Es wurden indessen keine für irgend eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen erhalten. (Gefunden: C: 30,48 Proc., H: 5,45 Proc., Cl: 40,94 Proc.)

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chloral. Nachdem die Darstellung des Acetyl-Aethylchloralhydrates gelungen war, war es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch das Diacetylchloralhydrat, $CCl_3.CH(OC_2H_3O)_2$, dessen Darstellung durch Behandlung von Chloralhydrat mit Chloracetyl nicht gelingt, existiren müsse. Verf. haben daher nach einem andern Wege zur Darstellung einer derartigen Verbindung gesucht und dies ist vollständig gelungen, indem sie die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf wasserfreies Chloral untersuchten. Mischt man diese beiden Verbindungen im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte, so findet weder in der Kälte, noch bei gelindem Erwärmen irgend welche Reaktion statt. Erhitzt man die Mischung indessen einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° C., so findet Vereinigung statt. Die Reaktion verläuft ohne Bildung von Nebenprodukten. Der Röhreninhalt, welcher sich bei der Digestion hellgelb färbt (bei stärkerem Erhitzen, bis 170°, tritt Schwärzung ein), wird der fraktionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst etwas unverbundenes Chloral und Essigsäureanhydrid übergehen, bald aber steigt der Siedepunkt über 200° und nach einigen Rectifikationen siedet das Produkt constant. Die so erhaltene Verbindung ist das erwartete Diacetylchloralhydrat. Seine Zusammensetzung stimmt genau mit der Formel $C_6Cl_3H_7O_4$ überein. Diese Verbindung bildet wie die vorige ein wasserhelles, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches unzersetzt bei 221—222° (uncorrig.) siedet. Das specif. Gew. desselben ist 1,422 bei 11° C. (bez. auf Wasser von gleicher Temperatur). Sein Geruch ist dem der früher beschriebenen Verbindungen ähnlich, doch weniger angenehm. Kalilauge ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen jedoch tritt sogleich der Geruch des Chloroforms auf.

Die Bildung dieses Diacetyl-Trichloräthylidenglycols erfolgt in ganz entsprechender Art, wie die der analogen chlorfreien Verbindung. Bekanntlich erhielt Geuther (Ann. Chem. Pharm. 106, 249.) das Diacetyläthylidenglycol,

$$CH_3-CH\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases},$$

durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Aldehyd auf 180°.

Verf. erwähnen noch, dass Eisessig und Chloral beim Mischen unter lebhafter Erwärmung auf einander wirken und eine Flüssigkeit liefern, die bei langsamem Verdunsten schöne Krystalle absetzt. Sehr interessant ist das Verhalten des Chlorals gegen Trimethylamin. Bringt man Chloral (durch Destillation über Zinkoxyd vollständig von Salzsäure befreit) in einer Kältemischung zu wasserfreiem Trimethylamin, so vereinigen sie sich unter Zischen zu einer blendend weissen Krystallmasse, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und daraus in prachtvollen, grossen, glänzenden Prismen erhalten wird, welche bei 46-48° schmelzen. Die Dämpfe von Chloral und von Trimethylamin bilden miteinander dicke, weisse Nebel, wie Salzsäure und Ammoniak. — Mit der Untersuchung der so entstehenden Körper sind Verf. gegenwärtig beschäftigt.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871. 963.)

Ueber das Aurin. Von R. S. Dale und C. Schorlemmer. Um reines Aurin darzustellen, löst man das Handelsprodukt in heissem Weingeist und setzt zu der concentrirten Lösung weingeistiges Ammoniak. Eine in Weingeist unlösliche krystallinische Verbindung von Aurin und Ammoniak scheidet sich aus, während die anderen, im Rohprodukt enthaltenen Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird vermittest der Bunsen'schen Filtrirpumpe mit Weingeist gewaschen. Der Luft ausgesetzt dunstet aus dieser Verbindung fortwährend Ammoniak ab und zuletzt bleibt reines Aurin zurück, das man natürlich rascher erhält, wenn man den Körper mit verdünnter Essigsäure behandelt. In der Verf. letzten Mittheilung haben sie Analysen des aus Essigsäure krystallisirten Aurins mitgetheilt. Die daraus berechneten Formeln bedürfen jedoch einer Berichtigung. Die so erhaltenen Präparate halten selbst bei hoher Temperatur hartnäckig Wasser und Essigsäure zurück. Dieselbe Thatsache wurde von Fresenius beobachtet, der kürzlich eine Notiz über denselben Gegenstand veröffentlichte (Journ. prakt. Chem. 1871, 10.). Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen, rothen Nadeln, welche bei 110° getrocknet noch Salzsäure enthalten und selbst wenn man verdünnte Auflösungen von Aurin in Natronlauge mit verdünnter Salzsäure fällt, erhält man ein Präparat, aus dem Wasser nicht alle Salzsäure auswäscht. Bei der freiwilligen Verdunstung einer weingeistigen Lösung krystallisirt das Aurin in mattrothen Nadeln, mit grünem Flächenglanz. Die bei 110° getrocknete Verbindung enthält keinen Weingeist, aber noch Wasser, das erst zwischen 140—180° entweicht; die Krystalle verändern dabei ihr Aussehen nicht und können selbst bis 200° erhitzt werden, ohne weitere Veränderung. Dies stimmt nicht mit Fresenius' Angabe, nach welchem die aus Essigsäure oder Weingeist krystallisirte Verbindung bei 150° schmilzt. Die Analyse des bei 200° getrockneten Aurins macht die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ sehr wahrscheinlich und wenn dieselbe richtig ist, hätte man folgende Gleichung für seine Entstehung: $3C_6H_6O + C_2O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$. Die bei 110° getrocknete Verbindung enthielt 5,4 Proc. Wasser, welches der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$ entspricht und die Analysen von Fresenius', der sein Präparat bei 100° getrocknet hat, stimmen mit der Formel $C_{20}H_{14}O_3 + 2^1/_2H_2O$. Durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin erhielten Caro und Wanklyn einen Körper, den sie für identisch mit Aurin halten und dem sie die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ beilegen, welche sich von diesem durch einen Mehrgehalt von 2H unterscheidet. Die Methode, Aurin in alkalischer Lösung zu reduciren, die Verf. beschrieben haben, liefert ein Produkt, dem ein harzartiger Körper hartnäckig anhaftet. Reines Leukaurin erhält man am besten durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von Aurin in starker Essigsäure. Die Analyse führte zu Zahlen, aus denen sich die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ berechnen lässt. Leitet man schweflige Säure in eine heissgesättigte alkoholische Lösung von Aurin, so scheiden sich hellrothe

Krystalle aus, eine Verbindung von Aurin mit schwefliger Säure, welche luftbeständig ist. Die lufttrockne Verbindung enthält noch Wasser und Alkohol. Aus den Analysen konnten Verf. bis jetzt noch keine Formel berechnen. Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aurin ebenfalls. Diese Verbindungen sind farblos, in Wasser und namentlich in Weingeist leicht löslich und krystallisiren in seideglänzenden, langen, farblosen Nadeln oder bei langsamer Verdunstung in langen durchsichtigen Spiessen. Erhitzt man Aurin mit weingeistiger Ammoniaklösung auf 140°, so bildet sich das sogenannte rothe Corallin, welches auf Seide und Wolle einen rötheren Ton färbt als das gelbe Corallin. Auch diesen Körper haben Verf. in schönen Krystallen erhalten.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1871, 971.)

Analyse der phosphorsäurehaltigen Dünger. Von Fresenius, Neubauer und Luck. Von Düngerfabrikanten aufgefordert, haben die drei Verf. die Methoden festzustellen gesucht, nach denen die Phosphorsäurebestimmung in künstlichen Düngern am sichersten ausgeführt werden kann. Ihre Resultate sind kurz folgende:

1. *Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten.* Gewichtsanalytisch gelingt eine ganz genaue Bestimmung der Phosphorsäuren mit Molybdänlösung nach der bekannten Vorschrift von Fresenius. Zur Titration mit Uranlösung kehren die Verf. das bisherige Verfahren um, sie lassen zu der Uranlösung die Phosphatlösung fliessen, bis die Flüssigkeit eben aufhört mit Ferrocyankalium die braune Färbung zu geben. Sie vermeiden durch diese Verfahrungsweise die Ausscheidung von Calciumphosphat in der essigsauren Lösung durch Kochen. Ihre Vorschrift ist folgende: 5 Grm. von dem Phosphorit werden fein gepulvert und mit 20 Grm. einer 5procentigen Schwefelsäurelösung in einer Reibschale verrieben. Der erhaltene zähe Brei wird mit Wasser etwas verdünnt und, nachdem die gröberen Stücke aus der Flüssigkeit sich abgesetzt hatten, die trübe Lösung in einen 250 C.C. Kolben gegossen. Der Rückstand in der Reibschale wird wiederholt mit Schwefelsäure abgerieben, bis die ganze Phosphoritmenge im ¼ Literkolben ist. Mit dem Phosphorit müssen schliesslich 110 C.C. der 5proc. Schwefelsäure und 80 C.C. Wasser in dem Messkolben sein. Etwa 4 Stunden lässt man unter öfterem Umschütteln die Säure wirken, dann verdünnt man mit Wasser bis zur Marke, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Man muss unter diesen Verhältnissen später das Volum des Gypses in dem Gemisch bei der Berechnung berücksichtigen, man vermeidet das, wenn man das breiige Gemisch von Phosphorit und Schwefelsäure auf 253 Cc. bringt, 3 Cc. ist etwa das Volum des Gypses aus 5 Grm. Phosphorit. 100 Cc. des Filtrats bringt man in einen etwa 200 Cc. fassenden Messkolben, versetzt dieses mit Natronlauge bis zur alkalischen, dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion, verdünnt mit Wasser bis zur Marke und lässt ohne zu erwärmen absitzen. Schliesslich filtrirt man durch ein trockenes Filter. Die ablaufende Flüssigkeit wird nicht mit dem Waschwasser gemischt. Der Niederschlag wird nach gehörigem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen, er wird als phosphorsaures Eisenoxyd in Rechnung gebracht. Die filtrirte halbstarke Phosphoritlösung bringt man in eine Bürette und lässt sie in die in einem Becherglase auf einem Wasserbade erhitzte Uranlösung fliessen, bis ein Tropfen von dieser Ferrocyankalium nicht mehr bräunt. 25 Cc. Uranlösung von bekanntem Gehalt wird hier angewandt, die noch mit 5 Cc. einer Lösung von Natriumacetat versetzt sind. Aus der Anzahl der verbrauchten Cc. der halbstarken Lösung kann man leicht anführen und somit auf den Phosphorsäuregehalt des Phosphorits rechnen; man muss hier berücksichtigen, dass auf 5 Grm. eines Phosphorits, der etwa 30 Proc. Phosphorsäure enthält, an der gefundenen Phosphorsäuremenge 0,35 Proc.

abzuziehen sind, wenn man das Volum des abgeschiedenen Gypses berücksichtigen will.

2. *Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten.* Die Phosphorsäure kann in den Superphosphaten vorhanden sein als lösliches, dann als nicht aufgeschlossenes und endlich als wieder unlöslich gewordenes Phosphat. Die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure wird ganz so ausgeführt, wie oben die Bestimmung in der schwefelsauren Lösung des Phosphorits. Die Summe der überhaupt nicht aufgeschlossenen und der wieder unlöslich gewordenen Phosphorsäure lässt sich nun leicht ermitteln, wenn man den mit Wasser ganz erschöpften Rückstand des Superphosphates mit Schwefelsäure aufschliesst, wie es oben bei dem rohen Phosphorit angegeben ist. Die Verf. geben aber noch eine andere Methode an, nach der es möglich sein soll, den löslich gewesenen aber wieder unlöslich gewordenen Theil der Phosphorsäure zu bestimmen. Für die Auflösung dieser unlöslich gewordenen Phosphate sind verschiedene Lösungsmittel in Vorschlag gebracht, namentlich Natriumbicarbonat, Ammoniumoxalat und Ammoniumnitrat. Die Anwendbarkeit dieser Salze wurde in der Weise ermittelt, dass man Lösungen desselben einerseits auf gepulverten rohen Phosphorit, andererseits auf frisch gefälltes Calciumphosphat einwirken liess. Eine Lösung von Natriumbicarbonat brachte nun, als 1 Grm. fein gepulverter Phosphorit mit 10 Grm. Natriumbicarbonat und 120 Grm. Wasser 2 Stunden lang gekocht wurde, von den 32 Proc. des Phosphorits nur 0,29 Proc. in Lösung. Unter denselben Verhältnissen lösten sich von den 40 Proc. des Phosphorgehaltes des frischgefällten Calciumphosphats nur etwa 22 Proc. — Ammoniumoxalat dagegen löste aus dem rohen Phosphorite eine zu bedeutende Menge Phosphorsäure, als dass es zu den vorliegenden Zwecke wäre zu benutzen gewesen. — Allein das Ammoniumnitrat genügte den Anforderungen. 50 Cc. einer Lösung von neutralem Ammoniumnitrat, die das specif. Gew. 1,09 besitzt löste, wenn man sie $1/2$ Stunde auf 0,5 Grm. feingepulvertem Phosphorit einwirken liess, bei einer Temperatur von 30—35° nur 0,54 Proc. von dem 32 Proc. betragenden Phosphorsäuregehalte des Phosphorits, dagegen unter denselben Verhältnissen 38,42 Proc. von den 40 Proc. Phosphorsäure des gefällten Calciumphosphates. Eine einmalige Behandlung mit dem Ammoniumnitrat genügt, um diese Lösung zu bewirken. Nennt man nun die Menge der löslichen Phosphorsäure im Superphosphate a, die Menge des unlöslich gewordenen b, die Menge der gar nicht löslich gewesenen Phosphorsäure c, so dass also $a + b + c = S$ die Summe des Phosphorsäuregehaltes ist, so kann man in verschiedener Weise diese Grössen bestimmen. Zunächst S ganz so wie oben bei dem rohen Phosphorit angegeben ist, a auf dieselbe Weise in der wässrigen Lösung des Superphosphates, $b + c$ in dem Rückstande, der in Wasser nicht löslich war, endlich c in dem Rückstande, welcher zurückbleibt, wenn das Superphosphat zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniumnitrat ausgezogen ist. Man kann aus diesen Bestimmungen b ermitteln nach den Gleichungen: $b = S - a - c$ und $b = (b + c) - c$. Diese indirekte Bestimmuung des wieder unlöslich gewordenen Phosphates ist jedenfalls der direkten vorzuziehen, bei der die Auflösung desselben in dem Ammoniumnitrat zur Trockne verdampft, der Rückstand aber geglüht wird, nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Salpeter bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle. Den weiss gebrannten Rückstand löst man dann in Wasser, nach Zuhilfnahme von etwas Schwefelsäure und titrirt wie oben angegeben mit Uranlösung. (Z. anal. Chem. 1871 (10) 134.)

Ueber die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den bei Phosphorsäurebestimmungen erhaltenen Lösungen. Von R. Fresenius. Man bekommt bei Phosphorsäurebestimmungen mit Molybdänsäure salpetersaure und ammoniakalische molybdänhaltige Filtrate. Man

verdampft dieselben zusammen zur Trockne, erhitzt den Rückstand, bis das Ammoniumnitrat grösstentheils zerstört ist, zieht aus dem Rückstande die Molybdänsäure mit Ammoniak aus und filtrirt diese Lösung. Das Filtrat versetzt man mit etwas Magnesiamischung, um etwaige Phosphorsäure zu fällen. Ensteht hier ein Niederschlag, so lässt man denselben absetzen, filtrirt davon ab und säuert das Filtrat gerade mit Salpetersäure an. Die so abgeschiedene Molybdänsäure wäscht man aus und verwendet sie aufs neue zur Herstellung der Molybdänsäurelösung. Das Filtrat von der Molybdänsuäre enthält in der Regel noch kleine Mengen von Molybdän, man verarbeitet dasselbe mit den folgenden Rückständen.

(Z. anal. Chem. 1871 (10) 204.)

Untersuchungen über Eisenoxydhydrat. Von E. Brescius. Verf. stellte sich die Aufgabe, die Verhältnisse festzustellen, unter denen wenigstens einige von den beschriebenen Hydraten des Eisenoxyds sich bilden. Er untersuchte zunächst das durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung niedergeschlagene Hydrat. Für die Verbindung, welche er durch Ammoniak von 0,990 specif. Gew. aus einer Eisenchloridlösung von 1,01 specif. Gew. niederschlug, fand er keine Formel. Dieses Hydrat ist ungemein hygroskopisch, über Schwefesäure stehend, war es erst nach 6 Monaten von constantem Gewichte. Bei 100° verliert es schon einen Theil des chemisch gebundenen Wassers. Verf. beobachtete aber, dass dieses Hydrat bei längerer Berührung mit Wasser in seinen Eigenschaften unmerklich verändert wird. Unter Wasser stehend, verliert das Hydrat allmälig die Fähigkeit, sich in Säuren zu lösen, wird zum Theil selbst in Wasser löslich und kann aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Verf. glaubt, das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Hydrat sei keine reine Verbindung, während des Trocknens sei es zu lange mit Wasser in Berührung, während der Vorbereitung zur Analyse sei es verändert. — Er suchte nun schneller die vom mechanisch gebundenem Wasser befreite Verbindung zu erhalten. Durch Aether das Wasser fortzuwaschen gelang erst, nachdem der Niederschlag mit soviel absolutem Alkohol übergossen war, dass der Aether sich vollständig mit der Flüssigkeit mischte. Nachdem dann das Hydrat mit der Bunsenschen Filtrirpumpe abgesaugt war, wurde es in eine Schale gebracht und durch rasches Hin- und Herbewegen ohne Erwärmung verdampft. Das so erhaltene ein zartes Pulver darstellende Hydrat hatte die Zusammensetzung $Fe_2O_3.2HO$, nachdem es noch über Schwefelsäure getrocknet war. Bei 100° verlor das Hydrat schon einen Theil des Wassers, ohne dass aber die bei 100° getrocknete Verbindung einer bestimmten Formel entspräche. (J. pr. Chem. II. 3, 272.)

Trennung der Magnesia von Kali und Natron. Von Th. Scheerer. Die Metalle müssen in Form von Chloriden vorhanden sein; Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert die Methode nicht. Man dampft die Lösung nahezu zur Trockne in einer Platinschale, rührt dann eine grössere Menge von gepulvertem Ammoniumoxalat in die Masse, verdampft vollständig zur Trockne und erhitzt schliesslich bis zum schwachen Glühen. Zieht man nun den Rückstand mit Wasser aus, so bleibt Magnesiumcarbonat ungelöst zurück, Kalium und Natrium gehen als Carbonate in Lösung.

Ammoniumcarbonat kann das Oxalat hier nicht vollständig ersetzen, offenbar liegt die Temperatur, bei der das Ammoniumoxalat sich zersetzt höher als die Verflüchtigungstemperatur des Carbonates. — Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist die geschilderte Methode nicht anzuwenden.

(J. pr. Chem. (2) 1871. 3. 476.)

Ueber die Bildung von durchsichtigen, dem Steinsalz ähnlichen Würfeln. Von Buchner. Mohr zeigte früher, dass durchsichtige Salzwürfel aus Salzlösungen sich abscheiden, wenn diese sehr langsam verdunsten, dadurch in den Zustand der Uebersättigung kommen und den Ueberschuss über den normalen Gehalt an Kochsalz nicht an der Oberfläche der Lösung, sondern am Boden des Gefässes ablagern. Verf. hat das bestätigt, er führt Zahlen an, welche diese Angabe von Mohr unterstützen. Aber noch auf andere Weise gelingt es, die Kochsalzkrystalle farblos und durchsichtig zu erhalten, hygroskopische Salze sind im Stande der Kochsalzlösung Wasser zu entziehen und sie zur Steinsalzbildung zu bringen. Aus einem Gemisch von concentrirten Lösungen von Eisenchlorid und Kochsalz oder Chlormagnesium und Kochsalz scheidet sich das Salz als Steinsalz ab. Es ist höchst wahrscheinlich, dass der grosse Gehalt der Mutterlaugen von Steinsalzlagern an Chlormagnesium auf die Bildung von Steinsalz einwirkte.

(J. p. Chem. II. 3. 259.)

Ueber Tribromanilin. Von Otto Stüber. In einer früheren Mittheilung wurde eines in Nadeln krystallisirenden, bei 115° C. schmelzenden, Körpers erwähnt, welches sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dibrombenzol aus Dibromanilin gebildet hatte, und der seiner Entstehungsweise nach für eine neue Modification des Tribrombenzols gehalten werden musste. Um diese Vermuthung zu prüfen, hat Verf. versucht, aus dem Tribromanilin die NH_2Gruppe nach dem Griess'schen (neuerdings von Wroblewsky abgeänderten) Verfahren zu ersetzen, um so ein Tribrombenzol zu erhalten, und dasselbe mit dem vorher erhaltenen Körper vergleichen zu können. Tribromanilin, durch Behandlung von salzsaurem Anilin mit Brom erhalten, wurde in kleinen Mengen in Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, eingetragen. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte; erwärmt man die Flüssigkeit, so entstehen Ströme von Stickstoff und Aldehyd und beim Erkalten scheiden sich lange, seidenglänzende, braune Nadeln aus; dieselben werden abfiltrirt und aus dem Filtrat das Gelöstgebliebene durch Fällen mit Wasser oder durch weiteres Eindampfen gewonnen. Es gelingt nicht, selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren, den Farbstoff zu entfernen; der Körper wurde daher abgepresst und destillirt. Durch Umkrystallisiren des Destillats aus siedendem Alkohol erhält man die Verbindung leicht in feinen, blendendweissen Nadeln, welche in ihrem Habitus mit dem vorher erhaltenen Körper so vollständig übereinstimmten, dass an der Identität nicht gezweifelt werden konnte. Der Körper schmilzt im reinen Zustande bei 118,5° C. und löst sich wenig in kaltem, schwierig selbst in siedendem Alkohol.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tribrombenzols. Dasselbe sublimirt schon im Wasserbade langsam in weissen, der Benzoësäure ähnlichen, breiten Nadeln. Das bisher einzig bekannte Tribrombenzol schmilzt bekanntlich bei 44° C. und ist demnach von dem hier erhaltenen Körper durchaus verschieden.

(Deut. chem. Ges. Berlin. 1872. 961.)

Sachverzeichniss.

Namenverzeichniss.

Berichtigungen.

Seite 7 Zeile 30 v. u. lies: $2[(C_7H_6BrSO_3)_2Ba] + 3H_2O$ statt $2(C_7H_6BrSO_3Ba + 3H_2O$.

„ 7 „ 25 „ „ $2[(C_7H_6BrSO_3)_2Ca] + 5H_2O$ statt $2(C_7B_6BrSO_3)Ca + 5H_2O$.

„ 7 „ 14 „ „ $2[(C_7H_6BrSO_3)_2Ba] + 5H_2O$ statt $2(C_7H_6BrSO_3)_4Ba + 5H_2O$.

„ 8 „ 42 „ „ $2[(C_7H_5BrNO_2SO_3)_2Ba] + 7H_2O$ statt $2(C_7H_5BrNO_2 SO_3)Ba + 7H_2O$.

„ 8 „ 38 „ „ $2[(C_7H_5BrNO_2SO_3)_2Ca] + 9H_2O$ statt $2(C_7H_5BrNO_2 SO_3)Ca + 9H_2O$.

„ 58 „ 19 „ „ Monochloracetal statt Monochloressigäther.

„ 488 „ 11 v. o.
„ 488 „ 1, 2, 4 v. u. } lies *p*Nitro statt *β*Nitro.
„ 498 „ 4 v. o.

„ 488 „ 5 v. u. lies Alkohol statt Aether.

„ 528 „ 8 „ „ Ueber das statt Ueber den.

„ 532 „ 1 u. 28 v. o. lies: Bibrompropionsäure statt Bibromproprionsäure.

„ 532 „ 24 v. o. lies: der Schmelzpunkt liegt bei 64—65°, sie siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220—240°.

„ 532 „ 27 „ „ 16° statt 10°.

„ 585 „ 4 v. u. „ hier alle Krystallisationsversuche näher zu beschreiben.

„ 586 „ 5 v. o. „ ungefähr 85procentigen statt ungefähr 25procentigen.

„ 600 „ 28 „ „ Epichlorhydrin statt Propylenmonochlorhydrin.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig



